รีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

สำนักหอสมุดกลาง

โดย

นายจิรวัฒน์ เลียดประถม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

รีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

สำนักหอสมุดกลาง

โดย

นายจิรวัฒน์ เลียดประถม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

POLYLACTICACID/THERMOPLASTIC STARCH REACTIVE BLEND

สำนักหอสมุดกลาง

By

Jirawat Leadprathom

มหาวิทยาลัยศิลปากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2010

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง "รีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช " เสนอโดย นายจิรวัฒน์ เลียดประถม เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

…….....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศนวงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

สำนักหอสมุดกลาง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. อาจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกูล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.สุมนมาลย์ เนียมหลาง)

...../...../.....

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกูล)

...../...../.....

51402208 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช,รีแอคทีพเบลนด์, พอลิแลคติก แอสิท

จิรวัฒน์ เลียดประถม : รีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ และ ผศ.ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกูล. 121 หน้า.

การพัฒนาและการปรับปรุงเพื่อให้พลาสติกชีวภาพนั้นสามารถใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น วิธีหนึ่งที่น่าสนใจและนิยมใช้คือการผสมพลาสติกชีวภาพตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ดังนั้นพลาสติกชีวภาพที่น่าสนใจถูกใช้กันมากคือพอลิแลคติกแอสิท(PLA) และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) ซึ่งการผสมพลาสติกทั้งสองชนิดนั้นจะช่วยให้ลดต้นทุนในการผลิต และที่สำคัญยังเป็นวัสดุที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ แต่ก็มีข้อจำกัดเรื่องความเข้ากันได้ระหว่างสองเฟสได้กับพลาสติก จึงมีงานวิจัยที่พยายามที่ปรับปรุงความเข้ากันได้ของ PLA และ TPS หรือพอลิเอสเตอร์ชนิดอื่นๆกับ TPS ด้วยวิธีต่างๆซึ่งสามารถทำได้หลายกระบวนการแต่กระบวนการที่เป็นที่นิยมคือรีแอคทีพเบลนด์หรือการปรับปรุงความทางเคมีโดยผ่านปฏิกิริยาการกราฟโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ว่องไวบนสายโซ่โมเลกุล PLA หรือ TPS ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดร(MA) และ เปอร์ออกไซด์ รวมถึงขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ ต่อสมบัติต่างๆ พบว่าการเติมรีแอคทีพเอเจนต์คือ MAและเปอร์ออกไซด์ เพียงเล็กน้อยก็เพียงพอที่จะปรับปรุงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งระบบที่เหมาะสมที่สุดคือระบบที่มีการใช้ทั้ง MA และเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากทำให้อนุภาคของแป้งเล็กลงและการกระจายตัวของแป้งดีขึ้นรวมถึงสมบัติทางเชิงกลก็มีแนวโน้มที่ดีขึ้น และเมื่อมีการปรับปรุงอัตราส่วนระหว่าง PLA และ TPS พบว่าระบบที่มีการใช้ MA และเปอร์ออกไซด์ การกระจายตัวและขนาดของอนุภาคแป้ง ทางเชิงกล และสมบัติการไหล ก็มีแนวโน้มที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ Physical mixing นอกจากนี้ยังพบว่าการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่าระบบ MA เกิดการกราฟบนสายโซ่ของแป้งซึ่งน่าจะส่งผลต่อการยึดติดกันระหว่างเฟสได้ดีขึ้นด้วย และยังพบว่า % crytallinity จะ

สูงที่สุดเมื่อมีปริมาณ TPS 50 %wt

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. ..... 2. .....

51402208 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORD : THERMOPLASTIC STARCH, REACTIVE BLEND, POLYLACTIC ACID

JIRAWAT LEADPRATHOM : POLYLACTIC ACID / THERMOPLASTIC STARCH REACTIVE BLEND. THESIS ADVISORS : Dr. SUPAKIJ SUTTIRUENGWONG, Ass.Prof.Dr. POONSUB THREEPOPNATKUL. 121 pp.

Blending two thermodynamically immiscible biodegradable polymers is very challenging and can extend their use and applications for replacing the products derived from petroleum-based polymers. Excellent candidates for such system are poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic starch (TPS) as both are at present commercially available and offer cost-performance benefits[1] together with the case of pollution. Attempts to blending PLA with TPS or other biodegradable polyesters with TPS have been extensively carried out by many routes. They are mostly involved with reactive blending or chemical modifications [2-4] through grafting reaction unto PLA or TPS and the copolymerization reaction to improve the interface between PLA and TPS. The effects of the reactive agents and blending routes of PLA and modified starch phase still need to be explored. Therefore, this work aimed to evaluate the effect of the amount of maleic anhydride drive (MA), and peroxide, as well as the process of adding reactive agent on morphology, mechanical, and thermal properties on the reactive blend of PLA/acetylated TPS. An addition of a small quantity of MA and peroxide was sufficient to improve the interfacial adhesion of PLA and acetylated TPS. The system is optimized with the use of both MA and peroxide were reactive agents ,that procedures offered reduce particle size and improved distribution of TPS phase, when investigated ratio between the PLA and TPS are different, it was found that with the process used of MA and peroxide for the same ratio demonstrated more uniform and dispersed TPS phase with smaller particle size when compared to the physical mixing. And mechanical properties were improved. % Crystallinity was highest for the ratio of 50/50 of all blends.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University
Academic Year 2011
Student's signature .....
Thesis Advisors' signature 1. ..... 2. .....

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และ ผศ.ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกูล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัยนี้ และ รศ.ดร.มนัส แซ่ด่าน สำหรับคำแนะนำ การชี้แนะแนวทางในการดำเนินงาน และแนวทางสำหรับการแก้ไขปัญญาในงานวิจัยเสมอมา ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่เคยสั่งสอนข้าพเจ้ามาตั้งแต่เด็กจนถึงปัจจุบัน

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์

ขอขอบพระคุณพี่พินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ผู้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการจัดเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีต่างๆ เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย ตลอดจนวิธีการในการใช้เครื่องมือต่างๆ และคุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช ที่คอยช่วยเหลือทางด้านเทคนิค และซ่อมบำรุงเครื่องมือให้สามารถใช้งานได้อย่างเป็นปกติ

ขอขอบคุณบริษัท สยาม มอดิฟายด์ สตาร์ช จำกัด ผู้อนุเคราะห์แป้งที่ใช้ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อและคุณแม่ ที่คอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนข้าพเจ้าอย่างดีที่สุดและเป็นกำลังใจให้ข้าพเจ้ามาโดยตลอด รวมถึงครอบครัวเลียดประถมและญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจให้เสมอ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญตาราง..... ญ

สารบัญภาพ..... ฎ

บทที่

1 บทนำ..... 1

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 7

แนวคิดและสมมติฐานของงานวิจัย 7

ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย 8

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 8

ผลที่คาดว่าจะได้รับ 12

2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 13

พลาสติกชีวภาพ(Bioplastic)..... 13

ประเภทของพลาสติกชีวภาพ..... 15

ประเภทของการย่อยสลายพลาสติกชีวภาพ 17

วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ 18

การพัฒนาเทคโนโลยีพลาสติกชีวภาพ 20

Polylactic acid(PLA)..... 26

Starch และ Thermoplastic starch(TPS) 28

แป้ง(starch) 28

Thermoplastic starch (TPS)..... 30

รีแอคทีพเบลนด์(reactive blend)) 31

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 33

สำนักหอสมุดกลาง

บทที่ หน้า

3 วิธีดำเนินงานวิจัย..... 38

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 38

เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย 42

วิธีการดำเนินการทดลอง……..... 45

ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ 46

ศึกษาผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์แต่ละชนิด…….. 46

ศึกษาสมบัติของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruderที่อัตราส่วนต่างๆ 49

4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 52

ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพ ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) …….. 52

ผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ต่อค่าทอร์ค (torque)ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)……..... 53

ศึกษาขั้นตอนการของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในระบบรีแอคทีพเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)..... 57

ศึกษาสมบัติทางสันฐานวิทยา (Morphology)…… 58

ศึกษาสมบัติทางเชิงกล…….. 64

ศึกษาสมบัติการละลาย(Molau tast)…….. 66

ศึกษารีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน10-90%wt ใน twin-scruew extruder..... 68

ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา..... 69

ศึกษาสมบัติทางรีออรอยี(rheology)..... 71

ศึกษาสมบัติทางเชิงกล..... 73

ศึกษาสมบัติทางทางความร้อน…… 75

พิสูจน์เอกลักษณ์เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกปรับปรุงด้วยMA…… 77

5 สรุปผลการทดลอง 79

บรรณานุกรม 81

ภาคผนวก 85

ภาคผนวก ก ค่า Toque ของสารตัวอย่าง……..... 86

บทที่ หน้า

ภาคผนวก ข ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของสารตัวอย่าง 92
ภาคผนวก ค ค่าสมบัติทางเชิงกล ของสารตัวอย่าง..... 102
ภาคผนวก ง FTIR-Spectrum ของสารตัวอย่าง 106
ภาคผนวก จ สมบัติทางความร้อน..... 108
ผลงานวิจัยของผู้วิจัย…… 104
ประวัติผู้วิจัย 121

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	แสดงปริมาณการส่งออกแป้งมันสำปะหลัง[2]	5
1. 2	ข้อดีและข้อเสียของ PLA [5]	6
2. 1	ประเภทของพลาสติกชีวภาพ[15]	15
2. 2	ระเภทของพลาสติกชีวภาพ(ต่อ)	16
2. 3	บริษัทผู้ผลิตและกำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพ (ตัน/ปี[18])[1]	23
2. 4	ราคาพลาสติกชีวภาพ (เหรียญสหรัฐ/กิโลกรัม)[19]	24
2. 5	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด[13]	24
2. 6	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)	25
2. 7	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)	26
3. 1	แสดงองค์ประกอบของสารที่เติมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	47
3. 2	.แสดงองค์ประกอบของของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	48
3. 3	แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์	50
4. 1	แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ที่อัตราส่วน70:30(PLA :TPS)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน	58
4. 2	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)	59
4. 3	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)	60
4. 4	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm)	62

ตารางที่ หน้า

4. 5 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm) 63

4. 6 Modau test ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน 66

4. 7 Modau test ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน 67

4. 8 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนักใน twin-scruew extruder 69

4. 9 สมบัติทางความร้อนรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder 76

ตารางผนวก

ค 1 แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน 103

ค 2 สมบัติเชิงกลของ PHY ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder104

ค 3 สมบัติเชิงกลของ PTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder. 104

ค 4 สมบัติเชิงกลของ MTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder 105

ค 5 สมบัติเชิงกลของ TPS-MP ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder 105

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	แสดงปริมาณพลาสติกชีวภาพในแต่ละปี[1]	2
1.2	แสดงปริมาณของการใช้งานของพลาสติกย่อยสลายได้แต่ละประเภท[1]	3
1.3	แป้งดัดแปรแบบ acetylation[9]	8
2. 1	วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ[17]	19
2. 2	กำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพในโลกแบ่งตามประเภทของวัตถุดิบ [17]	22
2. 3	การสังเคราะห์ polylactic acid[5]	28
2. 4	โครงสร้างของ amylase[20]	29
2. 5	โครงสร้างของ amylopectin[20]	30
2. 6	เม็ดพลาสติกชีวภาพที่ผลิตจาก TPS[21]	31
2.8	SEM ของPLA/TPS ที่ไม่มีการเติม compatibilizer(a)และใช้MAเป็compatibiliz	33
2.9	ลักษณะของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดเมื่อใช้อะเซททาไมด์ (a,b) และกลีเซอรอลเป็นพลาสติไซเซอร์ (c,d)	36
3. 1	FTIR ของ starch ต่างๆ(a)Native starch[33] (b) Acetylated starch[33] (c) Acetylated starch formสยาม มอดิฟายด์ สตาร์ช จำกัด	39
3. 3	โครงสร้างทางเคมีของ bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl) 1,3 benzene	40
3. 4	โครงสร้างทางเคมีของ Maleic anhydride	40
3. 2	โครงสร้างทางเคมีของกรีเซอรอล	40
3. 5	โครงสร้างทางเคมีของ Polylactic acid	41
3. 6	เครื่องผสมแบบปิด (MX 105-D40L50, Chareon TUT)	42
3. 7	เครื่อง compression molding ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบ(Labtech Engineering)	43
3. 8	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Bruker Vertex70, Bruker)	43
3. 9	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC1, Mettler Toledo)	44
3 10	เครื่อง Scanning Electron Microscope (MX-2000, CamScan)	44

ภาพที่ หน้า

3. 11 เครื่อง Universal testing machine (H50KS, Hounsfield) 45

3.12 ชิ้นงาน dumbell ที่ตัดด้วย Die cut ตาม ASTM D638 49

4. 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torqueกับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (a) และพอลิแลคติกแอสิท (b)เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้น 54

4. 2 ปฏิกิริยา esterification ระหว่าง TPS กับ MA 55

4. 3 ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ TPS เนื่องจากปฏิกิริยา hydrolysis (a) และปฏิกิริยา lucosidation[10] 56

4. 4 ปฏิกิริยาการ graft ของ MA บนสายโซ่โมเลกุลของ PLA[34].....56

4. 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torqueกับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เมื่อปริมาณ peroxide เพิ่มขึ้น 57

4. 6 แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในแบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอนTensile strengths (a) Elongation at break (b) 64

4. 7 ภาพถ่าย SEM ของ Extrudate ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่อง twin-screws extruder (a)Phy, (b)PTPS-P,(c)MTPS-P และ(d)TPS-MP 71

4. 8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีการไหลของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder.....73

4. 9 แสดงความสัมพันธ์ของสมัติทางเชิงกลรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแล คติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder (a)tensile strength และ(b)%elongation at break 74

4. 10 แสดงเสปตรัม FTIR ของ TPS ปรับปรุงด้วย MA 77

4. 11 แสดงเสปตรัม FTIR ของรีแอคทีพเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม. 78

ภาพผนวก หน้า

ก 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 87

ก 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเมื่อเติมMA 0.1 phr.....87

ก **3** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเมื่อเติมMA 0.5 phr.....88

ก **4** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA...88

ก 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.1 phr.....89

ก 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.5 phr.....89

ก 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 1.0 phr.....90

ก 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 2.0 phr.....90

ก 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 3.0 phr.....91

ข 10 .ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHYที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ.....93

ข 11 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHYที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ 94

ข 12 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ.....95

ข 13 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ 96

ภาพผนวก หน้า

ข 14 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ 97

ข 15 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ 98

ข 16 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ 100

ข 17 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ……...101

ค 18 แสดงค่า modulusของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ……103

ง 19 แสดงเสปตรัม FTIR ของรีแอคทีพเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม. 107

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 1

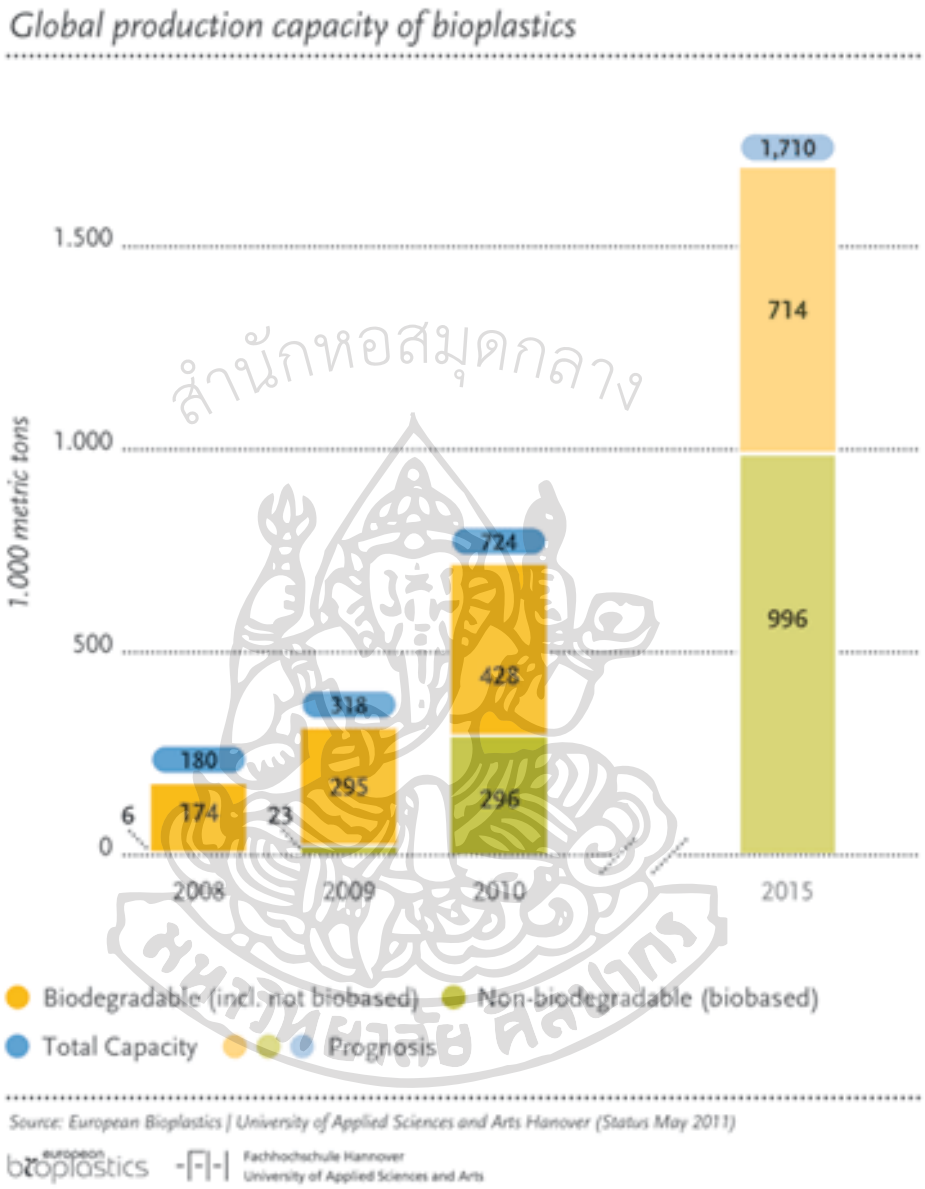
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

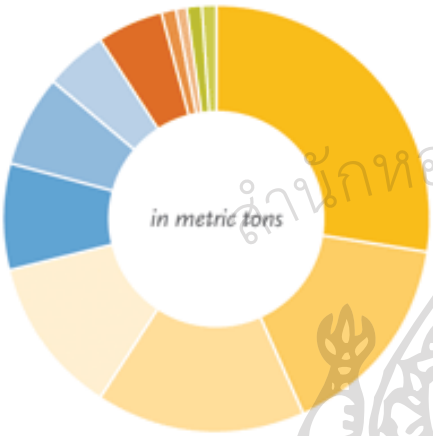
ปัจจุบันผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มาจากกระบวนการปิโตรเคมีจะสามารถอำนวยความสะดวกให้แก่มวล มนุษย์ ทั้งในเรื่องรูปแบบและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ การตอบสนองด้านการใช้งาน ความคงทนถาวร ตลอดจนราคาที่เหมาะสม ซึ่งนับเป็นจุดเด่นและสร้างความพึงพอใจแก่มวลมนุษย์ได้มากเท่าไรก็ตาม แต่ปัญหาการไม่ย่อย สลายและตกค้างอยู่ในธรรมชาติ หรือกระบวนการกำจัดด้วยการเผาไหม้อันก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่ง ทำให้โลกร้อนขึ้น เป็นปัจจัยสำคัญที่นำไปสู่การค้นหาวัสดุทางเลือกใหม่ที่จะเป็นการแก้ไขปัญหาได้อย่างยั่งยืน

ดังสถิติในภาพที่ 1.1 และ1.2 จะเห็นว่าในปัจจุบันเริ่มที่จะนำพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้แทนพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมีสูงขึ้นทุกปีและมีแน้วโน้มสูงขึ้นในอนาคตอย่างแน่นอน โดยมีการตื่นตัวทั้งด้านนโยบาย การวิจัยและพัฒนา การอุตสาหกรรม และการสร้างผลิตภัณฑ์เพื่อเร่งรัดให้เกิดการทดแทนพลาสติกทั่วไปนั้นเป็นไปอย่างรวดเร็ว และเป็นขั้นตอนรวมทั้งมีทิศทางที่เป็นไปอย่างชัดเจน ซึ่งที่ทราบกันโดยทั่วไปเราจะสามารถแบ่งตามแหล่งกำเนิดของ วัตถุดิบได้ 2 ประเภท คือ พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเคมี (petroleum-based biodegradable plastics) และ พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบชีวมวล (bio-based biodegradable plastics) แต่ด้วยข้อจำกัด ของน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งมีปริมาณลดลง ทำให้พลาสติกจากชีวมวลซึ่งผลิตได้จากวัตถุดิบหรือทรัพยากรที่เกิด ทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) ได้รับการยอมรับและเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง ได้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ที่มีความก้าวหน้าโดยนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยขึ้นเป็นจำนวนมาก จึงทำให้เกิดโอกาสของธุรกิจนวัตกรรมพลาสติกชีวภาพซึ่งสามารถสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับวัตถุดิบทางการเกษตร โดยในปัจจุบัน

มีการผลิตพลาสติกชีวภาพชนิดใหม่ขึ้นเป็นจำนวนมาก เช่น พอลิแลคติกแอสิด (Polylactic Acid, PLA) หรือพอลิแลคไทด์ (Polylactide) และ กลุ่มพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท (Polyhydroxyalkanoates, PHAs) ฯลฯ ดังนั้นพลาสติกชีวภาพจึงเป็นวัสดุแห่งอนาคตของโลกที่มีความสำคัญยิ่ง และจะมีแน้วโน้มการใช้งานสูงขึ้นอย่างมากในอนาคต



ภาพที่ 1.1 แสดงปริมาณพลาสติกชีวภาพในแต่ละปี[1]



Biopolymers production capacity 2010 by type

Bio-PE	200.000	28 %
Biodegradable Starch Blends	117.800	16 %
PLA	112.500	15 %
PHA	88.100	12 %
Biodegradable Polyesters	56.500	8 %
Bio-PET	50.000	7 %
Regenerated Cellulose²	36.000	5 %
Bio-PA	35.000	5 %
Cellulose Derivatives¹	8.000	1 %
PLA-Blends	8.000	1 %
Durable Starch-Blends	5.100	1 %
Others	7.500	1 %
Total	**724.500**	100 %

¹ only cellulose ester | ² only hydrated cellulose foils

Source: European Bioplastics | University of Applied Sciences and Arts Hanover

ภาพที่ 1.2 แสดงปริมาณของการใช้งานของพลาสติกย่อยสลายได้แต่ละประเภท[1]

เมื่อพิจารณาจากสถิติการใช้งานของพลาสติกชีวภาพจะพบว่าพอลิแลคติกแอสิท เป็นพลาสติกที่นิยมใช้งานมาก เนื่องจาก พอลีแลคติคแอสิท (Polylactic Acid) หรือ PLA ซึ่งวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต PLAคือแป้งที่มาจากทรัพยากรธรรมชาติที่เกิดขึ้นใหม่ได้ (renewable resource) ซึ่งได้แก่พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกให้ความยาวของสายโพลิเมอร์ให้ได้ตามที่ต้องการจะเป็นสิ่งที่ทำให้คุณสมบัติของ PLA เปลี่ยนไปตามลักษณะการใช้งาน ทั้งนี้ PLA สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เช่นเดียวกับเม็ดพลาสติกจากปิโตรเลียม อีกทั้ง PLA ยังมีคุณสมบัติพิเศษคือมีความใส และแข็งแรง แต่มีความแข็งแบบเปราะ ไม่ย่อยสลายในสภาพแวดล้อมทั่วไป แต่สามารถย่อยสลายได้เองเมื่อนำไปฝังกลบในดิน เทคโนโลยีในการผลิตยังคงถูกจำกัดอยู่ในวงแคบทำให้ต้นทุนการผลิตยังคงสูงกว่าพลาสติกทั่วๆไปอยู่ แต่คาดว่าราคาจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีผู้ผลิตเข้าสู่ตลาดมากขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงพิจารณาถึงข้อด้อยของ PLA ทั้งทางด้านต้นทุนการผลิต และสมบัติทางเชิงกลทางด้านแข็งเปราะ ซึ่งพบว่าระบบที่นิยมใช้กันบ่อยในการปรับปรุงสมบัติต่างๆ และเป็นทางเลือกหนึ่งคือระบบผสมพอลิเมอร์(blend)ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ซึ่งเมื่อพิจารณาความเป็นพลาสติกชีวภาพ ความนิยมในการเลือกใช้ รวมถึงด้านต้นทุนแล้วพบว่า แป้งก็เป็นพลาสติกชีวภาพประเภทหนึ่งที่มักนิยมใช้กันแป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีอยู่ในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เมล็ด หัว ราก พืชที่มีแป้งในปริมาณมากได้แก่ ข้าว มันฝรั่ง มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือพวกธัญพืชนั่นเอง ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างมาก หาง่าย สามารถปลูกทดแทนได้ในเวลาที่รวดเร็วทำให้ผลผลิตเหล่านี้มีราคาถูก และสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งแป้งยังสามารถย่อยสลายทางธรรมชาติได้เกือบ 100% ทำให้ไม่เกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อแป้งกลายเป็นขยะ แป้งถูกใช้ในรูปเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง (TPS) ซึ่งข้อจำกัดที่สำคัญของการนำผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกจากแป้ง มาใช้ประโยชน์คือชิ้นงานจะมีคุณสมบัติทางกลที่ไม่ดีนักและชิ้นงานจะดูดความชื้นและว่องไวต่อน้ำมาก และที่สำคัญ ประเทศไทย มีความอุดมสมบูรณ์ด้านชีวมวล (biomass) จึงมีวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการพัฒนาสู่อุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ และยังเป็นประเทศที่ส่งออกผลิตภัณฑ์ทางด้านเกษตรเป็นอันดับต้นๆของโลกดังตารางที่1.1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งแป้งมันสัมปะหลัง[2]จึงถูกจับตามองว่าน่าจะมีโอกาสเป็นศูนย์กลางการผลิตพลาสติกชีวภาพแห่งใหม่ของโลก

ตารางที่ 1.1 แสดงปริมาณการส่งออกแป้งมันสำปะหลัง[2]

Rank	Area	Quantity (tonnes)	Flag	Value (1000 $)	Flag	Unit value ($/tonne)
1	Thailand	1743070		475326		273
2	Netherlands	11284		10676		946
3	China, Hong Kong SAR	23642		8657		366
4	Brazil	9352		5576		596
5	Indonesia	13197		4583		347
6	Germany	2194		4565		2081
7	Paraguay	8347		3225		386
8	EU(27)ex.int	1598	A	2573	A	1610
9	China	4431		2254		509
10	Singapore	1073		1946		1814
11	United States of America	640		1257		1964
12	Denmark	144		436		3028
13	United Kingdom	189		413		2185
14	Japan	95		317		3337
15	France	170		173		1018
16	Ecuador	2620		138		53
17	Austria	32		102		3188
17	Sweden	54		102		1889
19	Belgium	46		86		1870
20	Czech Republic	106		80		755

แหล่งที่มา: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

แม้ว่า PLA จะเป็นพลาสติกชีวภาพที่ถูกนำมาใช้กันมาก แต่ก็ยังมีข้อจำกัดของสมบัติดังตารางที่ 1.2 พบว่า PLA นั้นมีสมบัติแข็งเปราะ เกิดการเสียรูปร่าง บิดงอ เมื่อได้รับความร้อนหรือมี HDT (Heat distortion temperature) ต่ำ และที่สำคัญมีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ใช้ทางพาณิชย์ทั่วไป ซึ่งจากการวิจัยพอลิเมอร์ที่ผ่านมา พบว่า ได้มีการนำเอา TPS ไปผสมกับ PLA จะช่วยลดความเปราะของ PLA ได้ นอกเหนือจากนั้นยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตลงอีกด้วย แต่ข้อจำกัดสำคัญของการนำ TPS มาใช้งาน คือ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งลดลงและมีความว่องไวต่อความชื้น ความร้อนเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ TPS มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่จำนวน

มาก จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ TPS โดยเฉพาะความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS ค่อนข้างน้อยซึ่งความเข้ากันได้เป็นปัจจัยที่สำคัญของระบบผสมของพอลิเมอร์ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติดังกล่าว โดยเลือกกระบวนการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดด้วยระบบ reactive blend ซึ่งเป็นระบบหนึ่งในการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ผสม[3, 4]

ตารางที่ 1. 2 ข้อดีและข้อเสียของ PLA [5]

ข้อดี	ข้อเสีย
1.ได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถปลูกทดแทนได้ 2.ไม่มีสารพิษเจือปน 3.ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงในระหว่างกระบวนการผลิต (ลดลง 68% เมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม) 4.สามารถย่อยสลายได้ด้วยการฝังกลบ (compostable) 5.ใช้พลังงานในการผลิตน้อยกว่าพลาสติกจากปิโตรเลียม 65% 6.มีความแข็งแรงใกล้เคียงกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม เช่น polyethylene terepthalate (PET) และ polypropylene (PP) 7.มีคุณสมบัติทางแสงที่ดี คือ ใสและแวววาว 8.สมบัติขวางกั้น (Barrier properties)	1.เปราะ ทนทานต่อแรงกระทำ (Impact strength) ต่ำ 2.เกิดการเสียรูปร่าง บิดงอ เมื่อได้รับความร้อนหรือมี HDT (Heat distortion temperature) ต่ำ 3.มีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ใช้ทางพาณิชย์ทั่วไป 4.มีความแข็งแรงขณะหลอม (melt viscosity) ต่ำ 5.ดูดความชื้นทำให้เกิดการสลายตัวได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส แสดงดังรูป

สำนักหอสมุดกลาง

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาผลการเติมปริมาณ reactive agent ต่อสมบัติของ Reactive blend ระหว่าง Polylactic acid และ Thermoplastic starch

1.2.2 ปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้ของ polymer blend ระหว่าง Polylactic acid และ Thermoplastic starch

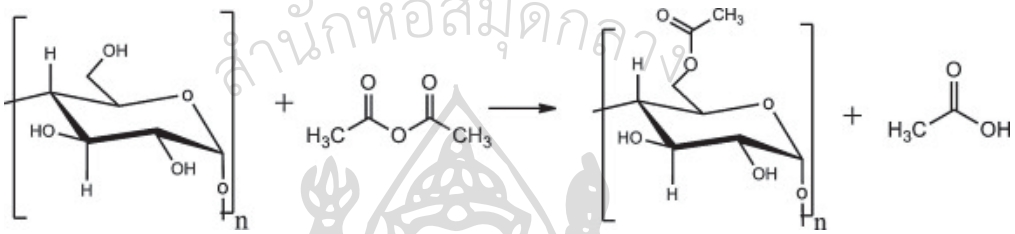
1.2.3 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Reactive agent กับ Polylactic acid /Thermoplastic starch

สำนักหอสมุดกลาง

1.3 แนวคิดงานวิจัย

แม้ว่า PLA มีความสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เช่นเดียวกับเม็ดพลาสติกจากปิโตรเลียม อีกทั้ง PLA ยังมีคุณสมบัติพิเศษคือมีความใส และแข็งแรง แต่ข้อด้อยของ PLA ก็คือมีความแข็งแบบเปราะ และราคาเม็ดพลาสติก PLA ยังมีราคาค่อนข้างสูง ซึ่งการปรับปรุงทางด้านสมบัติความแข็งแรงนั้น การนำไปใช้งานทางด้านบรรจุภัณฑ์วัสดุที่นำมาใช้ควรที่จะต้องมีความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงปรับปรุงความยืดหยุ่นให้กับ PLA ขณะเดียวกันก็ควรรักษาความใสของ PLA ไว้ด้วย วิธีเพิ่มความยืดหยุ่นที่ง่ายที่สุดและได้ผลดีคือการผสมสารพลาสติไซเซอร์เข้ากับ PLA และอีกวิธีหนึ่งที่นักวิจัยส่วนใหญ่นิยมคือการผสมพอลิเมอร์สองชนิดหรือพอลิเมอร์เบลนด์[6, 7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกแป้งมาใช้ผสมกับ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติและลดต้นทุนการผลิต เนื่องจากแป้งในประเทศไทยนั้นมีราคาถูก และที่สำคัญแป้งก็เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่งที่นิยมใช้กัน แต่แป้งก็มีข้อจำกัดเช่นกันคือชิ้นงานจะมีคุณสมบัติทางกลที่ไม่ดีนักและชิ้นงานจะดูดความชื้นและว่องไวต่อน้ำมากเนื่องจาก ภายในโครงสร้างโมเลกุลของ TPS นั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมาก ผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้แป้ง acetylate starch ซึ่งเป็นแป้งที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านความมีขั้วและการละลายน้ำ ดังภาพที่ 1.3[8, 9]และที่สำคัญอีกข้อหนึ่งคือ PLA กับ TPS นั้นมีความเข้ากันได้น้อย ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่ต้องการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และ TPS ซึ่งจะส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติต่างๆ โดยจะเริ่มจากการศึกษาผลของ reactive agent แต่ละชนิดว่ามีผลอย่างไรต่อระบบการผสม จากแนวคิดที่ว่า มาเลอิกแอนไฮไดร์(MA)จะเกิดการ modified บนสายโซ่ของโมเลกุลของแป้ง และมี peroxide ช่วยทำให้เกิด freeradical เพื่อทำให้เกิดการยึดติดกันระหว่างเฟสทั้งสองได้ดีขึ้น ซึ่งจากการศึกษาทางด้านสัณฐานวิทยาผลที่น่าจะพบคือขนาดอนุภาคของแป้งน่าจะมีขนาดที่เล็กลงและแป้งจะมีการกระจายตัวได้ดี

ขึ้น และจากการที่ได้มีผู้ศึกษามาก่อนว่า MA นอกจากจะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติของแป้งแล้วยังส่งผลต่อการตัดสายโซ่ของแป้งด้วย[3, 10, 11]ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาด้วยว่าปริมาณที่เหมาะสมในการใช้ ractive agent ในกระบวนการ reactive blend และนอกจากนี้ยังศึกษาระหว่างวิธีการผสมแบบหนึ่งขั้นตอนคือการเติม MA และperoxide ลงในขั้นตอนการผสมระหว่างสองเฟส และแบบสองขั้นตอนคือการเติม MA หรือ peroxide โดยตรงในการเตรียม TPS ก่อน นั้นมีผลแตกต่างกันอย่างไร ในทางสมบัติต่างๆ และนอกจากนี้ผู้วิจัยยังศึกษาว่าเมื่อมีการขยายขนาดของการผลิตแล้วและมีการปรับเปลี่ยนอัตราการผสมระหว่าง PLA และ TPS จะส่งผลต่อสมบัติดังกล่าวอย่างไร



ภาพที่ 1.3 แป้งดัดแปรแบบ acetylation[9]

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ใช้เตรียมจากแป้งดัดแปร (modified starch) ที่มีการ deacetylated 0.8% โดยน้ำหนัก

1.4.2 ในการเตรียม TPS จะใช้ glycerol เป็น plasticizer ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก

1.4.3 ใช้อัตราส่วนในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA:TPS ที่ 90:10,70:30,50:50,30:70 และ 10:90 โดยน้ำหนัก

1.4.4 ใช้ปฏิกิริยา free radical โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MA) เป็น compatibilizer ปริมาณของจะใช้ไม่เกิน 1 phrและ Perkadox peroxide เป็น initiator ปริมาณของ reactive agent จะใช้ไม่เกิน 3 phr

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

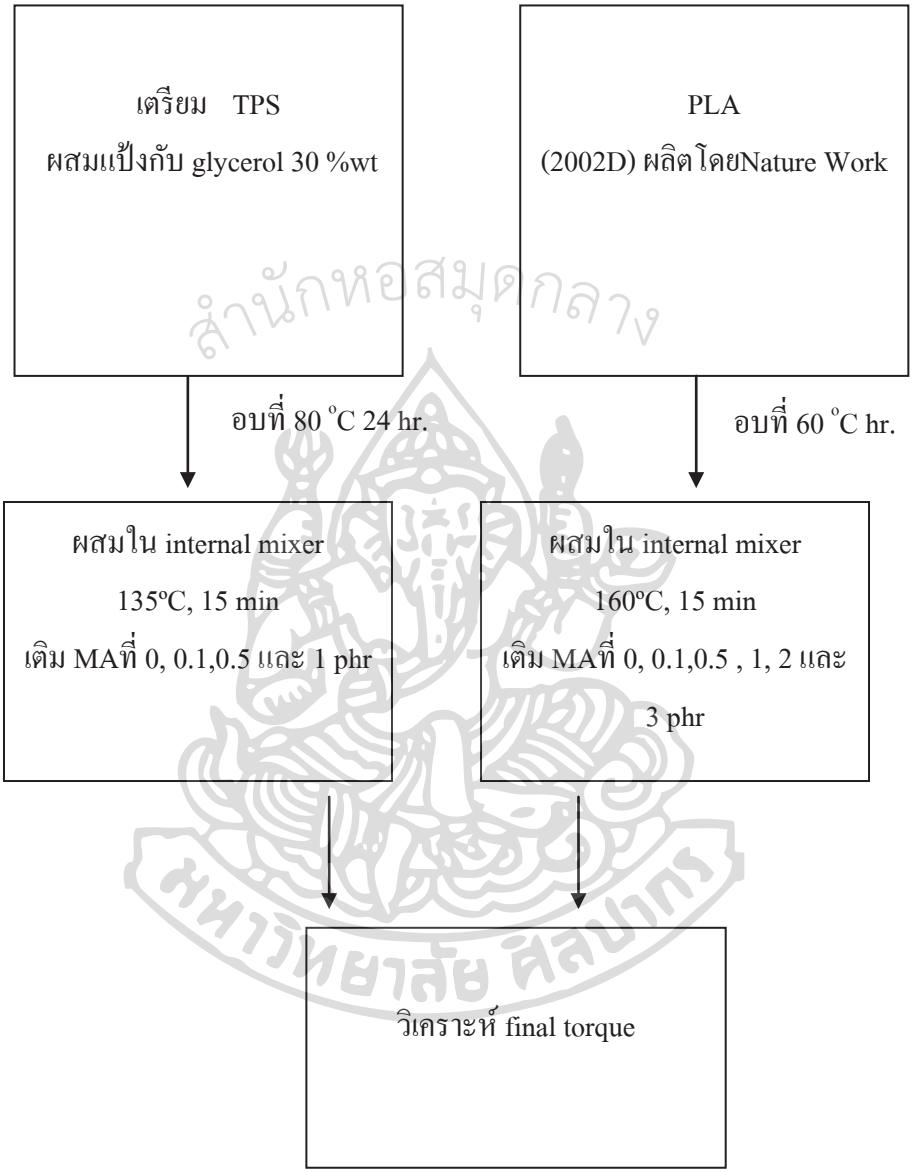
1.5.1 ศึกษาและเก็บรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลอง และวางแผนการทดลอง

1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

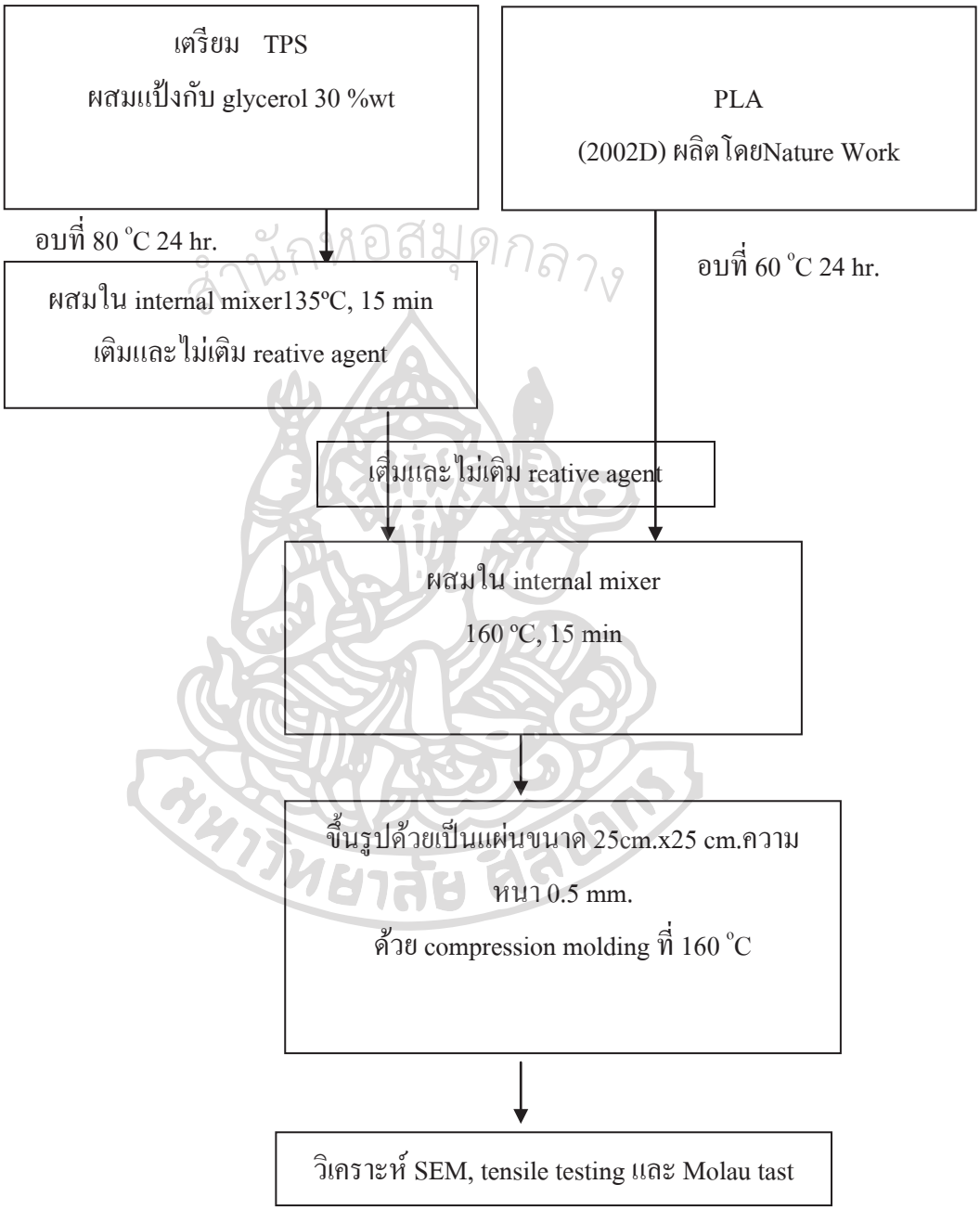
1.5.4 ดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่

1.5.4.1 ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณ reactive agent

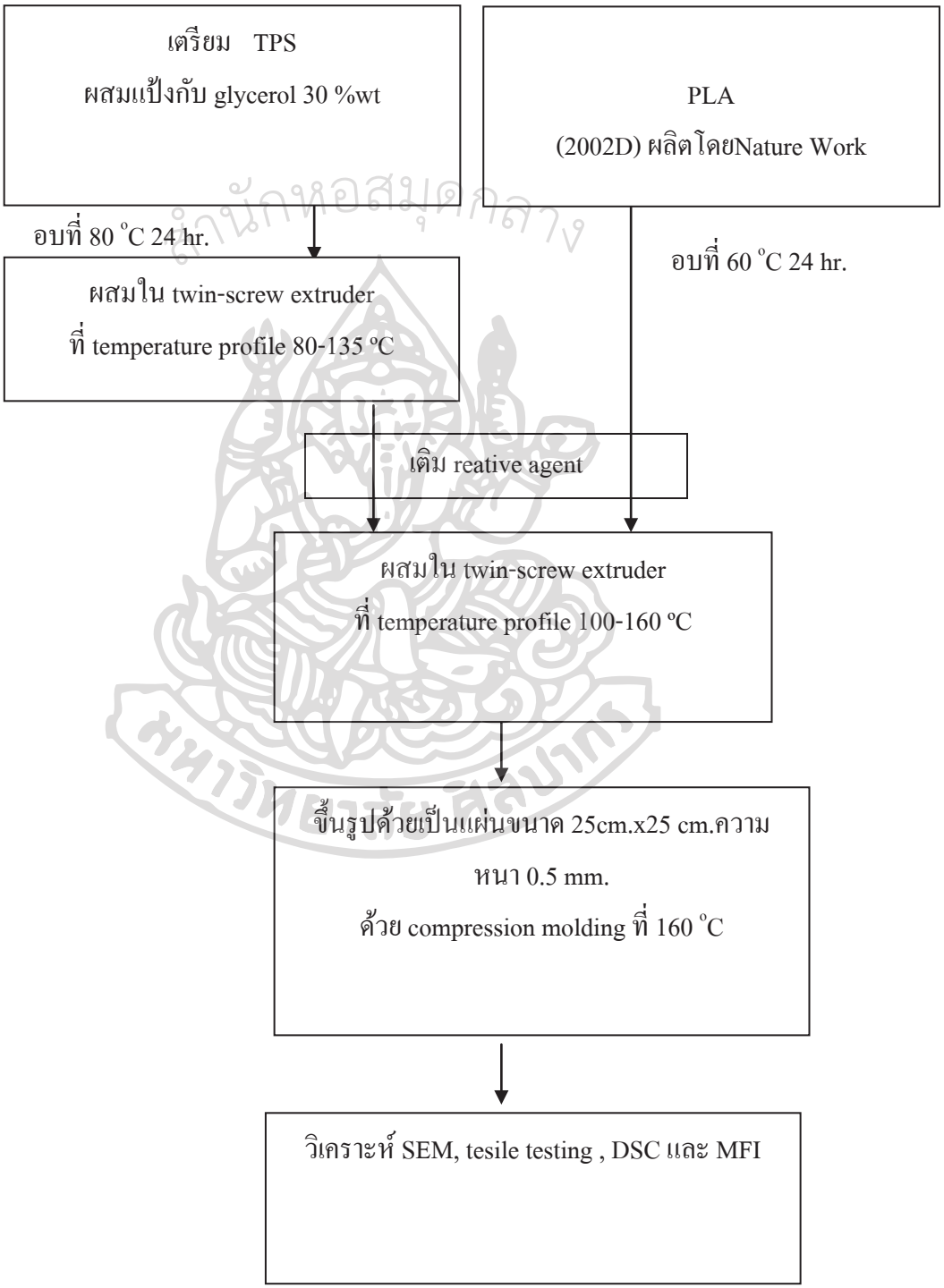


สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

1.5.4.2 ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์แต่ละชนิด



1.5.4.3 ตอนที่ 3 ทำการศึกษาสมบัติ ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruderที่อัตราส่วน 10:90,30:70,50:50,70:30 และ 90:10 โดยน้ำหนัก



1.5.5 วิเคราะห์ผลงานวิจัยที่ได้

1.5.6 สรุปผลงานวิจัย

1.5.7 รายงานผลงานวิจัย

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับและการใช้ประโยชน์ด้านต่างๆ เช่น เชิงนโยบาย เชิงสาธารณะและการพัฒนาสู่เชิงพาณิชย์

1.6.1 สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ของระบบ Reactive blend ระหว่าง Polylactic acid และThermoplastic starch ให้ดีขึ้น เพื่อเป็นแนวทางสู่ด้านอุตสาหกรรม

1.6.2 เป็นการผลักดันให้มีการนำ renewable มาประยุกต์ใช้ในวงการอุตสาหกรรมด้านอื่นมากขึ้น

1.6.3 ช่วยลดต้นทุนในการผลิตพลาสติกชีวภาพในอุตสาหกรรมโดยใช้วัตถุดิบที่มีอยู่ในประเทศไทย

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสติกชีวภาพ(Bioplastic)

พลาสติกชีวภาพเป็นพลาสติกที่ผลิตขึ้นจากวัสดุธรรมชาติและสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ วัสดุธรรมชาติที่นำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพมีหลายชนิดส่วนใหญ่จะได้มาจากพืช เช่น เซลลูโลส (cellulose) คอลลาเจน (collagen) เคซีน (casein) พอลิเอสเตอร์ (polyester) แป้ง (starch) และโปรตีนจากถั่ว (soy protein) เป็นต้น ซึ่งแป้งเป็นวัสดุธรรมชาติที่นิยมนำมาผลิตพลาสติกชีวภาพมากที่สุดเพราะหาได้ง่าย มีปริมาณมากและราคาถูก เนื่องจากสามารถผลิตแป้งได้จากพืชหลายชนิด เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี มันฝรั่ง มันเทศ มันสำปะหลัง เป็นต้น สำหรับประเทศไทยพืชที่นิยมนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกชีวภาพ คือ ข้าวโพดและมันสำปะหลัง เนื่องจากเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่มีปริมาณมากและราคาถูก พลาสติกชีวภาพ (Bioplastics) แบ่งได้ 2 ประเภท[12]

พลาสติกชีวภาพชนิดสลายตัวได้ทางชีวภาพ เป็นพลาสติกที่สลายตัวได้ด้วยจุลินทรีย์ตามหลักการจะต้องเป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ขึ้นจากพืช แต่ปัจจุบันบางชนิดยังมีความจำเป็นต้องผลิตจากปิโตรเลียม ซึ่งคาดว่าในอนาคตจะพัฒนาเปลี่ยนเป็นการผลิตจากพืชทั้งหมด ทั้งนี้โดยสาระสำคัญต้องมีคุณสมบัติพิเศษสามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable) ให้กลายเป็นปุ๋ยหมัก (Compost) กลับคืนสู่ดิน และจะต้องพิสูจน์ได้ว่าปุ๋ยหมักที่ได้ เมื่อนำไปปลูกพืชแล้วจะเจริญเติบโตทัดเทียมกับพืชที่ปลูกโดยปุ๋ยธรรมชาติทั่วไป

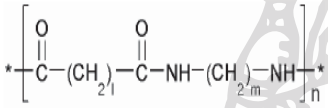
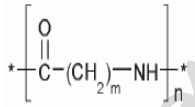
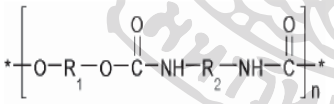
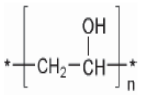
พลาสติกชีวภาพชนิดสลายตัวไม่ได้ทางชีวภาพ เป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ขึ้นจากพืชเท่านั้น เช่น มันสำปะหลัง อ้อย ข้าวโพด เป็นต้น โดยมีคุณสมบัติเหมือนพลาสติกธรรมดาทั่วไป (Conventional Plastics) ที่ได้จากปิโตรเลียมทุกประการ แต่สลายตัวไม่ได้ทางชีวภาพ (Non-Compostable) คือไม่สลายได้ด้วยจุลินทรีย์ พลาสติกประเภทนี้ถือเป็นแหล่งวัสดุทดแทนพลาสติกธรรมดาทั่วไป อย่างไม่มีการสิ้นสุด (Renewable) ที่มาจากแหล่งน้ำมัน ซึ่งเมื่อหมดแล้วต้องรออีกเป็นเวลาหลายพันปี

[13]นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 เซลลูโลสพอลิเมอร์ (cellulose polymers) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์จากทรัพยากรชีวมวลที่มนุษย์ผลิตเพื่อใช้เป็นผลิตภัณฑ์สำคัญในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องแต่งกาย บรรจุภัณฑ์ ฯลฯ ได้ถูก ทดแทนด้วยผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ต่อมาในปี ค.ศ. 1970 เกิดวิกฤตการณ์น้ำมัน ทำให้ราคาน้ำมันดิบมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มสูงขึ้นอย่างฉับพลัน และเกิดการขาดแคลน ส่งผลให้เกิดการชะลอการเติบโตด้านเศรษฐกิจเป็นช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของความสนใจในการค้นหาแหล่งพลังงานและวัตถุดิบทดแทนอย่างจริงจัง อย่างไรก็ดี ในช่วงทศวรรษ 1980 จัดได้ว่าเป็นช่วงเวลาที่อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเทคโนโลยีตั้งแต่ระดับต้นน้ำถึงปลายน้ำได้ก้าวหน้าไปอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จากพลาสติกใหม่ขึ้นมากมายหลายชนิดในช่วงปี ค.ศ. 1990 งานวิจัยด้านพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymers) ที่ได้จากทรัพยากรชีวมวล (biomass) หรือทรัพยากรที่เกิดทดแทนใหม่ได้ (Renewable Raw Materials, RRM) ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้เทคโนโลยีชีวภาพเป็นแกนสำคัญ ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการทดลองจนถึงระดับทดสอบอุตสาหกรรมนำร่องเป็นไปอย่างเข้มแข็ง และมีความต่อเนื่องทั้งในระดับต้นน้ำถึงปลายน้ำ เนื่องจากเป็นนวัตกรรมวัสดุที่ โดยมีจุดแข็ง 2 ประการคือ (1) ลดปริมาณขยะที่เป็นภัยคุกคาม และ (2) สร้างภาพพจน์ของการเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ดีในการผลิตพลาสติกชีวภาพยังต้องคำนึงถึงปัจจัยที่ต้องแข่งขันได้กับพลาสติกโอเลฟินส์ที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีด้วย ไม่ว่าจะเป็นเรื่องสมบัติทางเคมีและกายภาพ สมบัติเชิงกล รูปลักษณ์และความหลากหลาย ตลอดจนราคาที่ผู้บริโภคสามารถยอมรับได้

2.1.1 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ

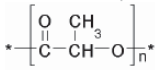
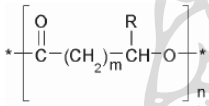
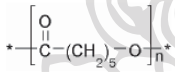
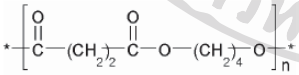
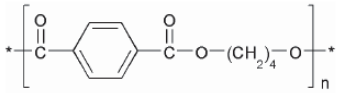
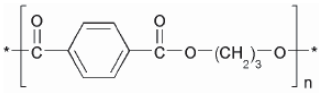
ปัจจุบันการจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพนั้นมีหลายลักษณะแตกต่างกันออกไป ซึ่งจำแนกประเภทพลาสติกชีวภาพ[14]โดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2. 1 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ[15]

ประเภทพอลิเมอร์		รายละเอียด	ประเภทวัตถุดิบ
พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ประเภทอื่น	พอลิเอไมด์ (Poly Amides,PAs) มี 2 ประเภท คือ 1. ประเภท AABB  2. ประเภท AB 	• พอลิเอไมด์สังเคราะห์ประเภท AABB เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไดเอมีน และกรดไดคาร์บอกซิลิก เช่น ไนลอน 66 ไนลอน 69 • พอลิเอไมด์สังเคราะห์ประเภท AB เตรียมได้จากกรดอะมิโนหรือแลคแทม เช่น ไนลอน 6	• ไดเอมีนเตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี • กรดไดคาร์บอกซิลิก กรดอะมิโน และแลคแทม เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิยูรีเธน (Poly Urethane,PURs) 	พอลิยูรีเธนสังเคราะห์ เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไอโซไซยาเนต (เช่น TDI MDI) และไดออล หรือพอลิออล (เช่น พอลิเอสเทอร์ พอลิอีเทอร์)	• ไอโซไซยาเนต เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี • พอลิออล เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly Vinayl Alcohol,PVA) 	พอลิเมอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ และการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
	พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง	พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่มีพันธะเคมีที่แตกหักง่ายภายใต้แสง UV	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
	controlled degradation additive master-batches	พลาสติกที่มีการเติมสารเติมแต่งเพื่อให้สามารถย่อยสลายได้	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 2. 2 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ(ต่อ)

ประเภทพอลิเมอร์		รายละเอียด	ประเภทวัตถุดิบ
พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน	แป้งที่มีสมบัติเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic Starch, TPS)	มีแป้งเป็นส่วนประกอบมากกว่าร้อยละ 70 และผ่านการทำให้เป็นเจลาติน	แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	แป้งผสมพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรง (Starch-aliphatic polyester blends)	แป้งนำไปผสมกับพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง เช่น PLA PCL PBS PBSA	• แป้งเตรียมได้จากวัตถุดิบ ที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ • พอลิเอสเทอร์เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	แป้งผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Starch-PVA blends)	แป้งนำไปผสมกับ PVA	• แป้งเตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ • PVA จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
พอลิเอสเทอร์	พอลิแลคติกแอสิด (Poly Lactic Acid, PLA) 	พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีกรดแลคติกหรือแลคไทด์เป็นมอนอเมอร์	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Poly Hydroxyalkanoates, PHAs) 	กลุ่มพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรงซึ่งผลิตได้ทางธรรมชาติโดยแบคทีเรีย	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิคาร์โปแลคโทน (Poly Carprolactone, PCL) 	พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีคาร์โปแลคโทน (CL) เป็นมอนอเมอร์	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
	พอลิบิวธิลีนซัคซิเนต (Poly Butylene Succcinate,PBS) 	พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงเตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4-บิวเทนไดออล (BDO) และกรดซักซินิก	กรดซักซินิก และ BDO เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิบิวธิลีนเทอเรพธาเลต (Poly Butylene Terephthalate,PBT) 	พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4-บิว- เทนไดออล (BDO) และกรดเทอเรพธาลิก (TPA) หรือไดเมทธิลเทอเรพธาเลต (DMT)	• BDO เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ • TPA และ DMT เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
	พอลิไตรเมทธิลีนเทอเรพธาเลต (Poly Trimethylene Terephathalate, PTT) 	พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง เตรียมจากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,3-โพรเพนไดออล (PDO) และกรดเทอเรพธาลิก (TPA) หรือไดเมทธิลเทอเรพธาเลต (DMT)	• PDO เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ • TPA และ DMT เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

2.1.2 ประเภทของการย่อยสลายพลาสติกชีวภาพ

แบ่งตามประเภทของการย่อยสลายออกเป็น 5 ประเภท[16]

2.1.2.1 การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความว่องไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสี (UV) เช่น หมู่คีโตน (Ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มืด หรือแม้กระทั่งชิ้นพลาสติกที่มีการด้วยหมึกที่หนามากบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2.1.2.2 การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation) โดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติกทำให้ชิ้นส่วนพลาสติกแตกออกเป็นชิ้น ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ

2.1.2.3 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative Degradation) การย่อยสลายผ่าน)ฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความร้อน แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติม สารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ RO และ OH) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบันทำให้พอลิโอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชัน ซึ่งทำหน้าที่คะตะลิสต์เร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxpide, ROOH) เป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

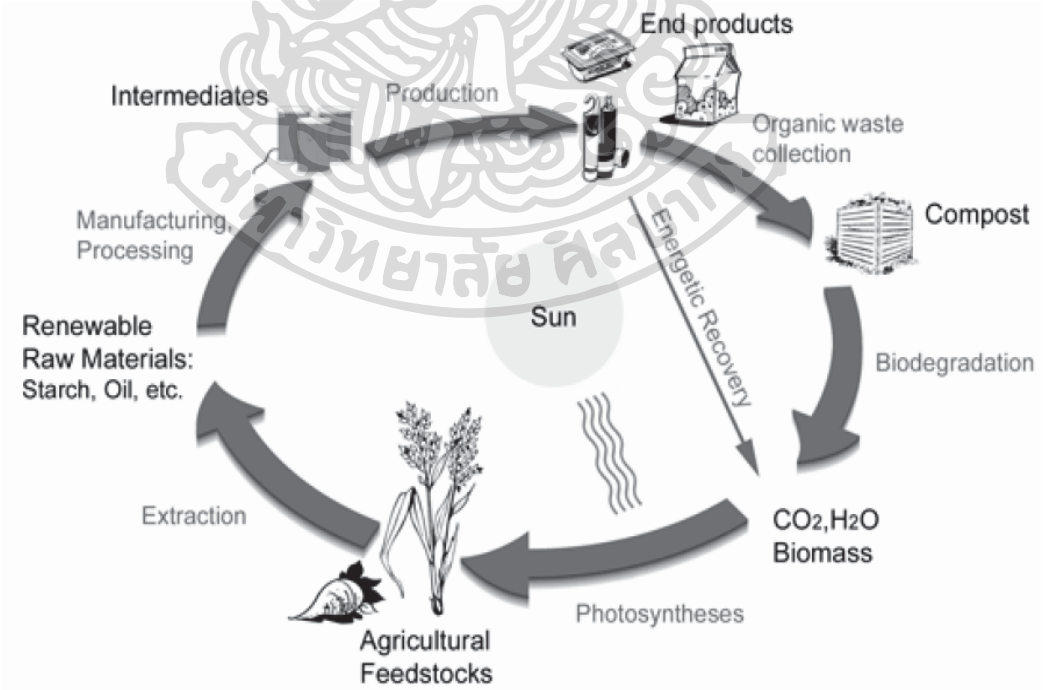
2.1.2.4 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Degradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิแอนไฮดรายด์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูริเทน ผ่านปฏิกิริยาก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (Catalytic hydrolysis) และไม่ใช้คะตะลิสต์ (Non-Catalytic Hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External Catalytic Degradation) และแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal catalytic degradation) โดยคะตะลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (Enzyme) เช่น Depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด(acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล(Carboxyl Group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

2.1.2.5 การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอ็นไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งทั้งแบบใช้ endo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะทีละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

2.1.3 วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ

พลาสติกชีวภาพเป็นทางเลือกใหม่ด้านพลาสติกเพื่อสิ่งแวดล้อม โดยเป็นตัวแทนวัสดุประเภทใหม่ซึ่งมี คุณสมบัติการใช้งานเหมือนพลาสติกทั่วๆ ไป แต่สิ่งที่แตกต่างกันคือสามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ หรือถูกหมักเป็นปุ๋ยได้ในสภาวะที่เหมาะสม

เมื่อเปรียบเทียบกับระบบการย่อยสลายในธรรมชาติ โดยเริ่มจากชีวมวลหลายพันล้านตันถูกผลิตขึ้นโดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชตามธรรมชาติ ซึ่งชีวมวลจำนวนที่เท่ากันนี้จะถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์กลับสู่ธรรมชาติกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งสามารถนำมาหมุนเวียนใช้ในการสังเคราะห์แสงของพืชเพื่อใช้ในการผลิตชีวมวลใหม่ เกิดเป็นวัฏจักรของธรรมชาติอย่างครบวงจรโดยไม่จำเป็นต้องมีกระบวนกำจัดขยะเข้ามาเกี่ยวข้องจึงไม่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและไม่มีค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นวัฏจักรของพลาสติกชีวภาพจึงมีจุดประสงค์ที่จะเลียนแบบวงจรของธรรมชาติที่กล่าวข้างต้นดังแสดงในรูปที่กล่าวคือหลังจากผลิตภัณฑ์พลาสติกชีวภาพถูกนำไปใช้งานโดยผู้บริโภคและถูกนำไปกำจัดโดยการย่อยเป็นปุ๋ยเพื่อให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมานั้นจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชเป็นวงจรชีวิตของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นวัฏจักรนี้ทำให้พลาสติกชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการใช้ทรัพยากรแบบอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมภายใต้ทรัพยากรที่ปลูกทดแทนได้ (renewable resources) อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดมลภาวะสิ่งแวดล้อมหลังจากหมดอายุการใช้งาน



ภาพที่ 2. 1 วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ[17]

2.1.4 การพัฒนาเทคโนโลยีพลาสติกชีวภาพ

ปัจจุบันในการผลิตพลาสติกชีวภาพจะให้ความสำคัญต่อแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันฝรั่ง มันสำปะหลัง อ้อย หัวบีท ข้าวสาลี ข้าวไรย์ ปาล์ม เป็นต้น ในขณะที่พลาสติกมากกว่าร้อยละ 99 ผลิตมาจากแหล่งวัตถุดิบที่ไม่สามารถหาทดแทนได้ ได้แก่ แหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม เช่น น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ แนพธา ซึ่งแหล่งวัตถุดิบดังกล่าวนอกจากจะใช้แล้วหมดไป กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้ยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นเทคโนโลยีในการผลิตพลาสติกชีวภาพระดับต้นน้ำถึงกลางน้ำจะเริ่มต้นตั้งแต่การใช้เทคโนโลยีชีวภาพเพื่อเปลี่ยนวัตถุดิบแป้งให้เป็นน้ำตาลและมอนอเมอร์ จนถึงกระบวนการสังเคราะห์ พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ สำหรับเทคโนโลยีปลายน้ำจะเป็นกระบวนการคอมพาวดิ้ง (compounding) โดยการเติมพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการเติม สารเติมแต่ง เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติพลาสติกชีวภาพหรือลดต้นทุน รวมถึงการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ (processing) ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

2.1.4.1 กระบวนการพอลิเมอไรเซชั่น (Polymerization)

คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ซึ่งเป็นหน่วยย่อยที่เกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว ภายใต้สภาวะต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น ปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการพอลิเมอไรเซชั่น ได้แก่

2.1.4.1.1 ปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation): มอนอเมอร์มีส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยาที่ปลายทั้งสอง เมื่อทำปฏิกิริยากันแล้วจะเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว

2.1.4.1.2 ปฏิกิริยาการเติม (addition): มอนอเมอร์มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง เมื่อเกิดปฏิกิริยาพันธะคู่จะเปิดออกแล้วจึงเชื่อมต่อเป็นสายยาว

2.1.4.1.2 ปฏิกิริยาการเปิดวง (ring-opening): มอนอเมอร์มีโครงสร้างเป็นวงแหวน เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการเปิดวงแล้วจึงเชื่อมต่อเป็นสายยาว

2.1.4.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้เทคโนโลยีพันธุวิศวกรรม

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถทำได้โดยตรงจากการปรับแต่งพันธุกรรมในพืชบางชนิด เช่นSwitch Grass โดยหากได้มีการนำยีนที่สำคัญในการสร้างพอลิเมอร์จากจุลินทรีย์ไปใส่ในพืชเป้าหมาย เพื่อให้พืชนั้นสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้โดยตรงจาก

กระบวนการสังเคราะห์แสงและเก็บสะสมไว้ในส่วนต่างๆของพืช ซึ่งสามารถสกัดออกมาเป็นพอลิเมอร์ได้โดยตรง ซึ่งจะทำให้ต้นทุนการผลิตของพลาสติกชีวภาพลดลงมากจนสามารถแข่งขันกับพลาสติกที่ผลิตจาก ปิโตรเคมี

2.1.4.3 กระบวนการคอมพาวด์ดิ้ง (Compounding)

กระบวนการคอมพาวดิ้ง เป็นเทคโนโลยีที่สำคัญและจำเป็นในการปรับสมบัติทางกายภาพและทางกลให้พลาสติกชีวภาพแสดงปรากฏการณ์การไหลและมีความยืดหยุ่น แก้ปัญหาเรื่องความเปราะบาง เพื่อให้เข้าใกล้กับสมบัติเด่นของพลาสติกที่มาจากปิโตรเคมีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยเฉพาะให้ใกล้เคียงกับพอลิเอทธิลีนหรือพอลิโพรพิลีนให้มากที่สุด โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการเติมสารเติมแต่ง (additive)ให้เหมาะสมทั้งกับเงื่อนไขการขึ้นรูปและการใช้งานของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น พลาสติไซเซอร์ (plasticizer) สารช่วยผสม (compatibilizer) ฟิลเลอร์ (filler) สารเสริมแรง (reinforcing agent) และสารก่อผลึก (nucleating agent)เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสารเติมแต่งบางชนิดที่ใส่เพื่อลดต้นทุนการผลิต หรือเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้สารเติมแต่งอีกชนิดหนึ่ง การผสมสารเติมแต่งชนิดต่างๆ ลงไปในพอลิเมอร์เรียกว่า พอลิเมอร์คอมพาวดิ้ง (polymercompounding) ซึ่งจะต้องทำให้สารเติมแต่งกระจายตัวในพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอ สารเติมแต่ง มีทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งสามารถจำแนกตามหน้าที่การทำงานได้ 5 ประเภทดังต่อไปนี้

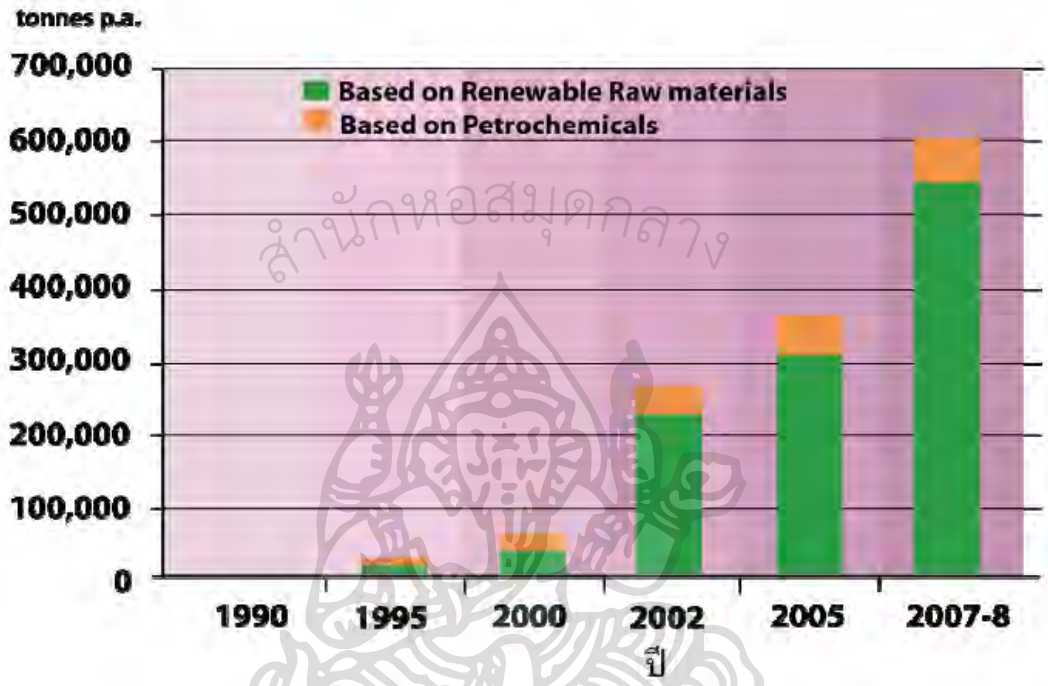
2.1.4.3.1 สารดัดแปรสมบัติเชิงกล (mechanical property modifiers)

2.1.4.3.2. สารดัดแปรสมบัติทางเคมี (chemical property modifiers)

2.1.4.3.3. สารดัดแปรเพื่อความสวยงาม (aesthetic property modifiers)

2.1.4.3.4. สารดัดแปรสมบัติที่พื้นผิว (surface property modifiers)

2.1.5 สถานการณ์โลกในปัจจุบันด้านพลาสติกชีวภาพ



ภาพที่ 2. 2 กำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพในโลกแบ่งตามประเภทของวัตถุดิบ [17]

เมื่อพิจารณาความเป็นมาของรูปแบบธุรกิจของอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ ซึ่งเริ่มต้นตั้งแต่ปีค.ศ. 1990 จากการค้นคว้าทดลองด้านเทคโนโลยี งานวิจัย การทดสอบต่างๆ เกี่ยวกับพลาสติกชีวภาพ จนถึงการประสบความสำเร็จในการผลิตระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน จะเห็นว่าส่วนแบ่งของการตลาดพลาสติกชีวภาพที่จะไปทดแทนพลาสติกจากปิโตรเคมีนั้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ภาพที่ 2.2) โดยกำลังการผลิตในโลกในปีค.ศ. 2005 มีประมาณ 360,000 ตัน คิดเป็นส่วนแบ่งตลาดประมาณร้อยละ 1 ของการใช้พลาสติกทั่วไป โดยในระยะ 2-3 ปี ที่ผ่านมามีแนวโน้มการเติบโตขึ้นอย่างรวดเร็วไม่ต่ำกว่าร้อยละ 30 นอกจากนี้ยังเห็นได้จากจำนวนหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับพลาสติกชีวภาพการมีการลงทะเบียนเป็นสมาชิกของสมาคมพลาสติกชีวภาพระหว่างประเทศ (IBAW-International Biodegradable Polymers Association) ได้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจากการ

ประมาณการของ IBAW ในปี ค.ศ. 2005 แสดงให้เห็นถึงการบริโภคพลาสติกย่อยสลายได้สูงขึ้นถึงสามเท่าจากปีค.ศ. 2000 ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ประเภทถุงขยะที่เป็นปุ๋ยหมักได้และโฟมกันกระแทกที่ผลิตจากแป้งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนแบ่งตลาดที่ใหญ่ที่สุดในยุโรป โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศอังกฤษ อิตาลี และเนเธอร์แลนด์ ซึ่งมีการพัฒนาผลิตภัณฑ์และการตลาดของพลาสติกชีวภาพอย่างรุดหน้า ดังเห็นได้จากการที่บรรจุภัณฑ์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นพบได้ทั่วไปในหมวดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ตลาดหลักของบรรจุภัณฑ์ผัก ผลไม้ ตลอดจน ผลิตภัณฑ์อนามัยโดยสามารถนำมาเป็นกรณีศึกษาถึงความสำเร็จในระยะเริ่มต้น

สำนักหอสมุดกลาง

ตารางที่ 2. 3 บริษัทผู้ผลิตและกำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพ (ตัน/ปี[18])[1]

บริษัทผู้ผลิต	ชนิดของพอลิเมอร์	ประเทศ	1990	1995	2000	2002/3
NatureWorks LLC.	PLA	สหรัฐอเมริกา			8,000	140,000
Novamont	Starch blends	อิตาลี	100	5,000	10,000	35,000
Biotec	PLA blends	เยอรมนี	100	5,000	5,000	10,000
PHB/PHV			100	3,000	500	5,000
Rodenberg					2,000	40,000
อื่นๆ (based on biomass)			50	200	500	1,000
BASF	PBAT	เยอรมนี			8,000	8,000
Eastman					5,000	15,000
อื่นๆ (based on petrochemicals)			100	5,000	5,000	5,000
รวม			**450**	**18,200**	**44,000**	**259,000**
	Biomass-based		**350**	**13,200**	**26,000**	**231,000**
	petro-based		**100**	**5,000**	**18,000**	**28,000**

ตารางที่ 2. 4 ราคาพลาสติกชีวภาพ (เหรียญสหรัฐ/กิโลกรัม)[19]

ชนิดของพอลิเมอร์	2003 [1]	2005/6	2010 [1]
PLA	2.2-3.4	2-3 [4]	1.35-1.8
PHA	20	3.3 [4]	2-5
PBS	3.5	4-4.5 [2]	3
PVA	-	4.5 [3]	-
Starch-based	0.6-4.5	1.6 [4]	-

สำนักหอสมุดกลาง

ตารางที่ 2. 5 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด[13]

ผลิตภัณฑ์บรรจุหีบห่อ	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	ถุงใส่ขนมปังเพื่อรักษาความสดใหม่ให้นานขึ้น Innovia Films®	ฟิล์มหุ้มให้อากาศผ่านได้และถาดใส่ผัก EB®	ุงให้อากาศผ่านได้สำหรับห่อผัก Natura®
	การใช้งาน	แผ่นฟอยล์ แผ่นฟิล์ม หรือโฟมที่กลวงตรงกลางสำหรับกันกระแทก ขวด ถาด พลาสติกกันกระแทก ตาข่าย ถุงกระสอบ ถุง		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	บรรจุภัณฑ์อาหารที่ปนเปื้อนทางชีวภาพนั้นยากที่จะนำผ่านกระบวนการกลับมาใช้ใหม่ จึงเป็นการใช้งานระยะสั้นเท่านั้น / ไม่ต้องคำนึงถึงปริมาณการทิ้งเนื่องจากสามารถย่อยสลายได้		

ตารางที่ 2. 6 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)

ภาชนะใส่อาหารแบบใช้แล้วทิ้ง	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 ถ้วยสำหรับใส่อาหาร NatureWorks®	 ถ้วยย่อยสลายได้ที่งานประชุมเยาวชนผู้นับถือคาทอลิก ปี ค.ศ. 2005 เมืองโคโลญ Novamont®
		 ช้อน มีด ส้อมที่ใช้ครั้งเดียวทิ้งสามารถถูกย่อยเป็นปุ๋ยได้หลังจากใช้แล้ว Pacovis®	 ถ้วยที่ทำจากแป้งที่ผ่านการเคลือบสำหรับใส่เครื่องดื่มร้อนและเย็น Huhtamaki®
	การใช้งาน	ภาชนะใส่อาหารแบบชั่วคราว (เช่น ถ้วยชาม แก้วน้ำ) หลอด ฯลฯ	
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	การพัฒนาสมบัติทางกายภาพและทางกลให้มีความคงทนและใช้งานได้ดีในเงื่อนไขที่จำเป็น / เป็นสินค้าที่มีปริมาณการใช้มาก และมีตลาดรองรับมาก	
เส้นใยและสิ่งทอ	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 เส้นใยสำหรับทอผ้า	 เส้นใยดูดซับ NoDax®
	การใช้งาน	เสื้อผ้า เส้นใย	
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	ความหลากหลายในประเภทและรูปแบบผลิตภัณฑ์ / สมบัติการแพร่ผ่านของก๊าซและความเงางาม	
การเพาะปลูก การทำสวนไม้ดอก พืชผล พืชไร่	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 ถาดสำหรับเก็บและขนส่งดอกไม้ย่อยสลายได้ NNZ®	 กระถางใส่ต้นไม้ย่อยสลายได้หลังการใช้งาน Novamont®	 ฟิล์มคลุมดินไถกลบได้หลังจากใช้แล้ว Novamont®
	การใช้งาน	กระถางต้นไม้ ถุงกระสอบใส่ถ่าน แผ่นฟิล์มคลุมดิน ฟิล์มสำหรับผูก ถุงใส่ปุ๋ยหรือเมล็ดพันธุ์พืช		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	ข้อจำกัดด้านราคาของสินค้าจำพวกนี้ / การลดต้นทุนและหมดความยุ่งยากด้านการเก็บขยะหลังการใช้ สามารถใช้งานพร้อมการฝังกลบได้เลย		

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

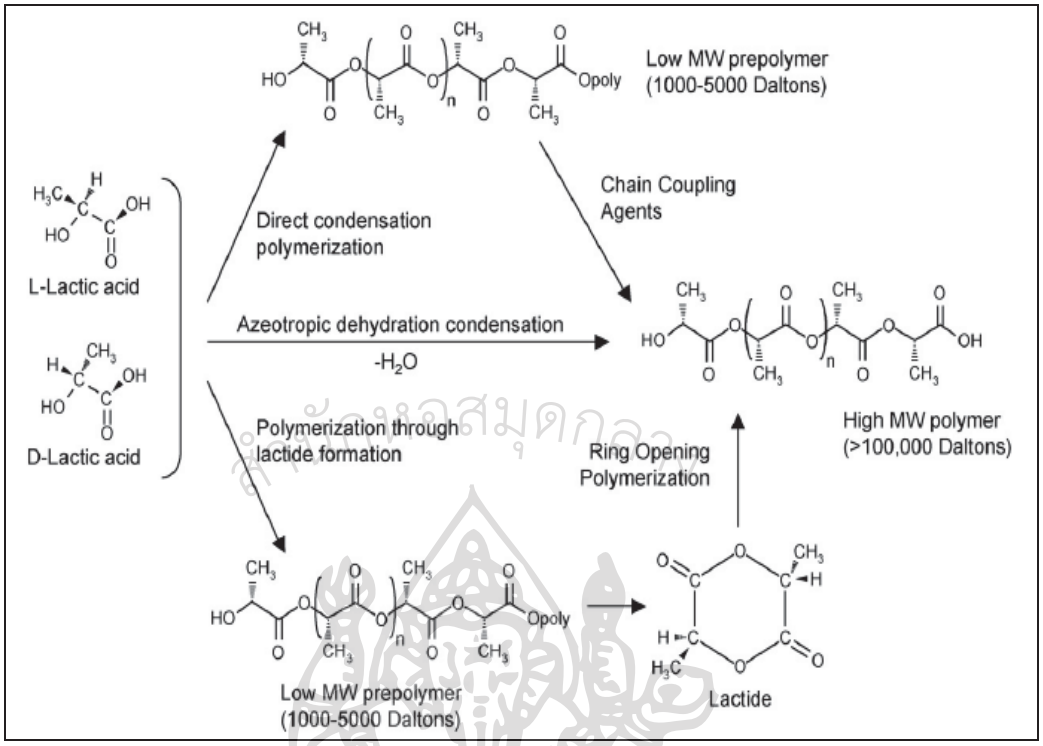
ตารางที่ 2. 7 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)

การใช้งานทางการแพทย์	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	ด้ายเย็บแผล Gunze®	วัสดุจับยึดกระดูก Gunze®
	ตัวอย่างการนำไปใช้	ด้ายเย็บแผล การจับยึดกระดูก การผ่าตัดปลูกถ่ายอวัยวะ ถุงมืออนามัย วัสดุใช้กับปาก	
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	สมบัติทางกายภาพและทางกล / สมบัติพื้นฐานที่ดีทางชีวภาพ	
ชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้า	ตัวอย่างการนำไปใช้	วอล์คแมน Sony	แผ่นดีวีดี Sony	ชิ้นส่วน notebook Sanyo NatureWorks®
	ตัวอย่างการนำไปใช้	หน้ากากหุ้มเครื่องซีดี แผ่นดีวีดี ชิ้นส่วนคอมพิวเตอร์ และเครื่องเล่นดีวีดี การ์ดบัตร	
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	สามารถย่อยสลายได้หลังจากหมดอายุการใช้งาน เป็นการช่วยลดปริมาณขยะ	

2.2 Polylactic acid(PLA)

โพลิแลคติกแอสิด (polylactic acid) หรือพอลิแล็คไทด์ (polylactide) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ข้าวโพดเป็นหลัก กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็คติก แอสิดถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยจากบริษัท Dupont ในสหรัฐอเมริกา ที่ชื่อ W.H. Carothers เมื่อปี ค.ศ. 1932 หลังจากนั้นก็มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง จนถึงปัจจุบันมีบริษัทที่ผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ทางการค้าหลายบริษัท ที่สำคัญ คือ บริษัท Cargill Dow ประเทศสหรัฐอเมริกา และบริษัท Mitsui Chemical ประเทศญี่ปุ่น เป็นต้น กระบวนการผลิตพอลิแล็คติก แอสิด เริ่มต้นจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยการปลูกข้าวโพดซึ่งใช้ก๊าซคาร์บอนไดอ๊อกไซด์ (CO_2) และน้ำเป็นวัตถุดิบ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ได้ผลผลิตเป็นแป้ง จากนั้นจึงนำเอาแป้งข้าวโพดมาผ่านกระบวนการหมักบ่มโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะ เพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาล

เป็นกรดแล็คติก (Lactic acid, $C_3H_6O_3$) ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ จากกระบวนการควบแน่น (polycondensation) หรือกระบวนการเปิดวง (ring-opening polymerization) ถึงแม้ว่าพอพอลิลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทั้งสองกระบวนการนี้จะมีโครงสร้างและสมบัติต่างๆ เหมือนกันทุกประการ แต่รายละเอียดของขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างกัน เป็นที่มาของการเรียกชื่อพอลิเมอร์ที่ได้แตกต่างกัน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแรกมักจะเรียกว่า พอลิแล็คติก แอสิด ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้เริ่มต้นจากการใช้กรดแล็คติกโดยตรงจนได้พอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย ในกระบวนการที่สองจะมีการเปลี่ยนกรดแล็คติก โดยปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแล็คติก 2 โมเลกุล แล้วเกิดเป็นสารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่าแล็คไทด์ (Lactide) ก่อน จากนั้นจึงนำเอาวงแหวนแลคไทด์นี้ มาสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ในขั้นตอนต่อมา ด้วยเหตุนี้จึงเรียกชื่อผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จากกระบวนการนี้ว่า พอลิแล็คไทด์ อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่ได้จากทั้งสองกระบวนการก็คือสารชนิดเดียวกันนั่นเอง ซึ่งเมื่อสังเคราะห์ได้แล้วก็สามารถนำมาขึ้นรูปเพื่อใช้ประโยชน์ต่อไป ในการนี้เพื่อความสะดวกจะใช้พอลิแล็คไทด์ เป็นชื่อเรียกของพอลิเมอร์จากทั้งสองกระบวนการ ดังที่กล่าวมาแล้ว ข้อได้เปรียบของพอลิแล็คไทด์ เมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกทั่วๆไป คือ ไม่ต้องใช้ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบ แต่สามารถผลิตได้จากผลิตผลทางการเกษตร ซึ่งใช้เวลาในการผลิตที่ไม่ยาวนาน ดังนั้นจึงสามารถขจัดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบออกไปได้ นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมราคาและต้นทุนการผลิตได้ง่ายกว่าอีกด้วย ถึงแม้ว่าในขณะนี้เทคโนโลยีในการผลิตยังคงถูกจำกัดอยู่ในวงแคบ ทำให้ต้นทุนการผลิตยังคงสูงกว่าพลาสติกทั่วๆไปอยู่เล็กน้อย และที่สำคัญ สมบัติของPLA มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชั่นที่ 50-80 องศาเซลเซียส มีอุณหภูมิหลอมที่ 175-180 องศาเซลเซียส แต่ PLA เป็นพลาสติกที่มีสมบัติแข็ง เปราะ จึงทำให้มีแนวคิดที่จะปรับปรุงจุดด้อยของ PLA ซึ่งอาจจะทำได้โดยการทำโคพอลิเมอร์ไรซ์ (copolymerized) กับมอนอเมอร์ตัวอื่น หรือผสม PLA กับ พลาสติกไซเซอร์(plasticizer) หรือกับพอลิเมอร์ตัวอื่นเพื่อช่วยให้ PLA มีคุณสมบัติที่ยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น แต่การที่จะผสม PLA กับพอลิเมอร์ตัว อื่นนั้นเป็นไปได้ยาก เพราะ PLA มักจะเบลนด์ไม่เข้ากันกับพอลิเมอร์ทางชีวภาพ ตัวอื่น

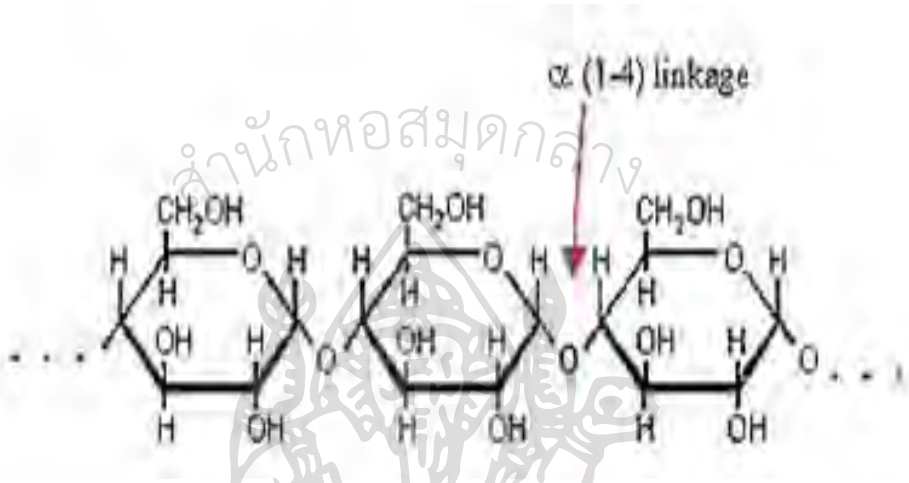


ภาพที่ 2. 3 การสังเคราะห์ polylactic acid[5]

2.3 Starch และ Thermoplastic starch(TPS)

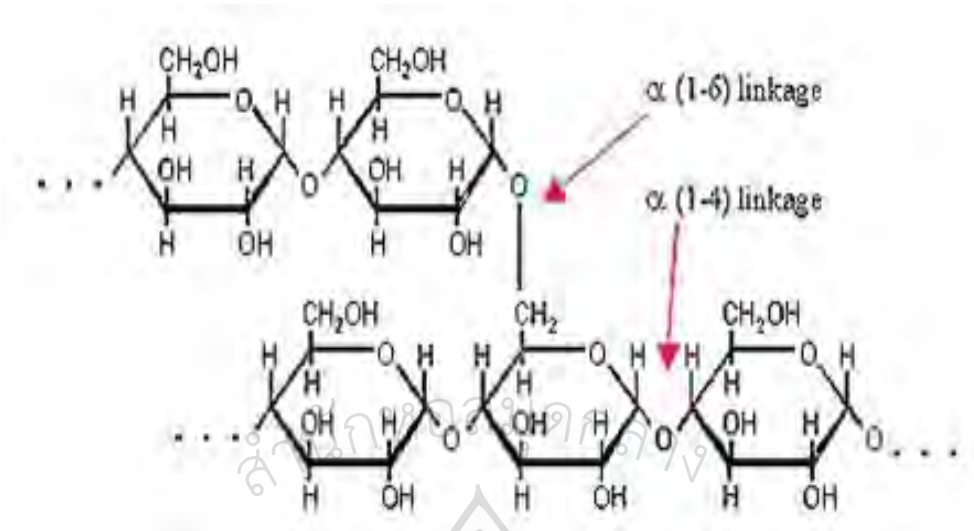
2.3.1 แป้ง(starch)แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีอยู่ในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เมล็ด หัว ราก พืชที่มี แป้งในปริมาณมากได้แก่ ข้าว มันฝรั่ง มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือพวกธัญพืชนั่นเอง ซึ่ง ผลเหล่านี้มีปริมาณค่อนข้างมาก หาง่าย สามารถปลูกทดแทนได้ในเวลาที่รวดเร็ว ทำให้ผลผลิตเหล่านี้มีราคาถูก และสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งแป้งยังสามารถย่อย สลายทางธรรมชาติได้เกือบ 100% ทำให้ไม่เกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อแป้งกลายเป็นขยะ แต่โดยธรรมชาติของแป้งจะมีคุณสมบัติคล้ายกับพลาสติกพวก thermoset คือเมื่อให้ความร้อนแป้ง จะเกิดการสลายตัวก่อนที่จะเกิดการหลอมเนื่องจากภายในสายโซ่โมเลกุลของแป้งและระหว่างสาย เนื่องจากแป้งเป็นโพลิเมอร์ของกลูโคสที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่โมเลกุลแป้งแบ่งออก 2 ชนิดหลักๆ ตามขนาดโมเลกุลและลักษณะการจัดเรียงตัว คือ amylase และ อะไมโลเพคติน

2.3.1.1 Amylase เป็นโพลิเมอร์เชิงเส้นที่ประกอบด้วยกลูโคส ประมาณ 1,000 – 6,000 หน่วย เชื่อมต่อ อาจพบกิ่งก้านสาขาในโมเลกุลของอะไมโลสได้บ้างในปริมาณเล็กน้อย โดยทั่วไปแป้งจากธัญพืช เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวฟ่าง



ภาพที่ 2. 4 โครงสร้างของ amylase[20]

2.3.1.2 Amylopectin เป็นโพลิเมอร์เชิงกิ่งของกลูโคส ส่วน อะไมโลเพคตินมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1,000 เท่าของอะไมโลสเนื่องจากอะไมโลเพคตินมีลักษณโครงสร้างเป็นกิ่ง อะไมโลเพคตินทำเป็นโครงสร้างหลักของเม็ดแป้ง ดังนั้นเมื่อมีอะไมโลเพคตินเพียงอย่างเดียว จึงยังสามารถรวมตัวเป็นเม็ดได้



ภาพที่ 2. 5 โครงสร้างของ amylopectin[20]

ซึ่งแป้งไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปโดยเทคโนโลยีที่ใช้กับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกได้ เนื่องจากอุณหภูมิหลอมเหลวของเม็ดแป้ง (Tm~220-240ºC) สูงกว่าอุณหภูมิสลายตัว (Td~220ºC) ส่งผลให้เม็ดสตาร์ชสลายตัวก่อนที่จะหลอมเหลว จึงมีความจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงแป้งให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก

2.3.2 Thermoplastic starch (TPS)

จากที่ทราบแแป้งไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปโดยเทคโนโลยีที่ใช้กับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกได้ การผสมแป้งกับพลาสติไซเซอร์ (เช่น น้ำ กลีเซอรอล และซอร์บิทอล เป็นต้น) ในสภาวะที่มีการให้ความร้อน ความดัน และแรงเฉือน จะให้วัสดุที่เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชซึ่งสามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการหลอมหรือการใช้ความร้อนเข้าช่วย อย่างไรก็ตามเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความว่องไวต่อความชื้น ความยืดหยุ่นหรือความอ่อนตัว และการทนต่อความร้อน การปรับปรุงคุณสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชอาจทำได้โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมี เช่น การกราฟท์โมเลกุลที่ไม่มีขั้วหรือโมเลกุลไฮโดรโฟบิคไปบนโมเลกุลของสตาร์ช การผสมทางกายภาพระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิเมอร์อื่นๆ และการผลิตคอมพอสิทที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเป็นเมทริกซ์เพียงอย่างเดียวหรือร่วมกับพอลิเมอร์อื่น หรือการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิเมอร์อื่นๆ ก็เป็นอีกวิธีที่ง่ายและต้นทุนต่ำ

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชอาจผสมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ (non-degradable synthetic polymers) เช่น พอลิเอทิลีน เอทิลีนไวนิลอะซีเตท (EVA) และพอลิเอทิลีนไวนิลอัลกอฮอล์ (PVOH) หรือพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิแลคติกแอสิท พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท พอลิคาโปรแลคโตน (polycaprolactone, PCL) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทอะดิเพท (PBSA) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ การผสมไม่เพียงแต่จะพัฒนาสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช แต่ยังช่วยลดการดูดซับความชื้นและการหดตัวขณะขึ้นรูปอีกด้วย

ดังนั้นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจึงเป็นวัสดุอีกทางเลือกหนึ่งที่มีศักยภาพในการนำมาใช้แทนพลาสติกที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม วัสดุดังกล่าวไม่เพียงช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกตกค้างซึ่งนับวันมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่ยังช่วยอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ภาพที่ 2. 6 เม็ดพลาสติกชีวภาพที่ผลิตจาก TPS[21]

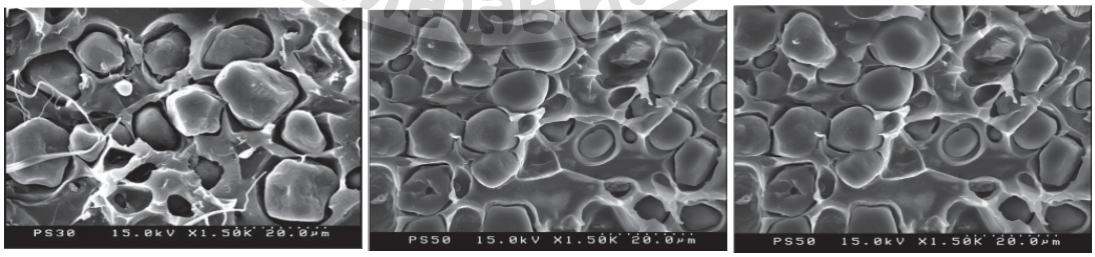
2.4 รีแอคทีพเรน(reactive blend)

จากความเข้ากันได้นั้นพบว่า PLA คอมโพสิทนั้นมีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสกับวัสดุที่มาจากธรรมชาติ เช่น แป้งได้ ในทางเลือกหนึ่งที่จะปรับปรุงระบบการผสมก็คือเพิ่มหมู่ฟังก์ชั่นบนสายโซ่โมเลกุลของ PLA ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่นักวิจัยนิยมใช้ และมักจะใช้กลุ่มที่มีความ

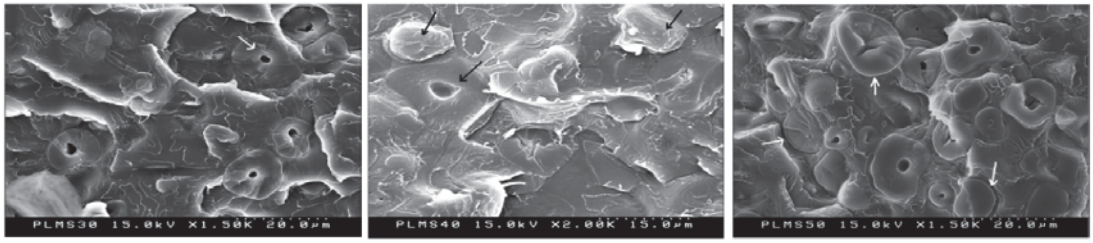
ว่องไวในการทำปฏิกิริยา[5] เช่น isocyanate, amine, anhydride, carboxylic acid, epoxide, และ oxazoline ซึ่งหมู่ฟังก์ชั่นเหล่านี้จะถูกใช้บ่อยในการทำ reactive extrusion ซึ่งปฏิกิริยาคู่ควบดังกล่าวทำให้ปรับปรุงการผสมของ immiscible blend โดยควมคุมขนาดโมเลกุล การกระจายตัว ดีขึ้นและการยึดติดระหว่างเฟสให้แข็งแรงมากขึ้นซึ่งเป็นระบบที่ถูกนำมาใช่ในหลายงานวิจัย

ในปี 2004 Zhang and Sun[22]ใช้ Maleic anhydride (MA) เป็นสารประสานระหว่าง PLA กับ แป้ง โดยที่ MA สามารถเกิดการเกาะติดบนโซ่โมเลกุล PLA โดยกระบวนการฟรีเรดดิกัล (Free radical) เช่น 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5 dimethylhexane (L101) และหมู่เอนไฮไดร์ (anhydride) ของ MA สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซี (hydroxyl) ของแป้งผ่านกระบวนการ Reactive blending ยังพบว่า PLA เกาะติดด้วย MA สามารถใช้เป็น interfacial adhesion กับเม็ดแป้ง (ductility) Zhang and Sun ยังพบว่านอกจาก MA แล้วสารพวก dioctyl maleate (DOM) สามารถใช้ตัวช่วยประสานระหว่าง PLA กับ แป้ง ทำให้เพิ่มความแข็งแรง (tensile strength) ของพอลิเมอร์เบลนด์ strach/PLA โดยใช้ DOM เพียงในระดับต่ำ 5%

จากงานวิจัยข้างต้นบ่งบอกถึงผลการใช้ระบบ reactive processing ทำให้สมบัติทางเชิงกลดีขึ้น และปรับปรุงสมมบัติการยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้น แต่ก็มีข้อจำกัดที่ว่า reactive agent มีผลต่อการตัดสายโซ่โมเลกุลด้วยซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Woo Yeul Jang และคณะ [23] ซึ่งพบว่าการเติม MA จะทำให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/TPS มีสัณฐานวิทยาที่ดีขึ้นดังแสดงในภาพที่2.8 นอกจากนั้นWoo Yeul Jang และคณะ ยังพบว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์และ MA จะทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดลดลงเนื่องจากเกิดการตัดสายโซ่ของ TPS ดังนั้นปริมาณของ reactive agent ที่เติมลงไปควรใช้ในปริมาณที่เหมาะสม



(a)



(b)

ภาพที่ 2.7 SEM ของ PLA/TPS ที่ไม่มีการเติม compatibilizer(a) และใช้ MA เป็น compatibilizer [23]

สำนักหอสมุดกลาง

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Huneault, M.A. and H. Li [24]นี้ทำการศึกษาสมบัติต่างหลังจากการทำการปรับปรุงผิวของระบบการ blend ระหว่าง polylactide (PLA) และ glycerol-plasticized thermoplastic starch (TPS) ซึ่งถูกเตรียมด้วย twin-screw extrusion process โดยการใช้ gelatinize starch คือการควบแน่นน้ำที่มาจากภายในของ TPS และไปทำการ blend กับ PLA โดยจะทำการศึกษาที่ปริมาณของ TPS ในช่วง27 -60 wt% หลังจากวิเคราะห์ด้วย scanning electron microscopyพบว่าเมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย free-radical grafting ของmaleic anhydride (MA) บน PLA แล้วอนุภาคของTPS นั้นมีความละเอียดขึ้น และมีขนาดเล็กกว่าในระบบที่ไม่มีการปรับปรุง นอกจากนี้ยังทำให้วัสดุมีพฤติกรรมเป็นแบบ ductile มากขึ้น และความแข็งแรงของแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวของสองเฟสจะพิจารณาด้วยการทดสอบ tensile properties ส่วน plasticizer จะใช้ glycerol 30 และ 39 wt%

ในงานวิจัยของWang, N., et al. [25]ทำการศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ของระบบที่เป็น hydrophilic starch และ hydrophobic Poly(lactic acid) (PLA) โดยมีการใช้ plasticizers ต่างๆ glycerol, formamide, และwater พบว่าเมื่อมีการใช้ plasticizers ช่วยในการปรับปรุงการกระจายตัว และการยึดติดระหว่าง thermoplastic starch (TPS)/PLA blend

ในงานวิจัยของ SURAPHAT,N[26]ได้พัฒนาคุณสมบัติเชิงกลของTPS ที่ขึ้นรูปแบบ melt mixing และเตรียมจากแป้งข้าวเหนียว โดยใช้ glycerol เป็นพลาสติไซ

เซอร์ ด้วยการเติมclay ชนิดต่างๆ คือ bentonite clay, bentonite clay ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วย cationic glucose (CCG) และcationic dextrin20 (CCD20) และ cloisite30B (C30B) เป็นสารเสริมแรง เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนและชนิดของclay ต่อการเสริมแรง และทำการขึ้นรูป TPS ที่มีการผสม clay ชนิดต่าง ๆ แบบ solution mixing เพื่อเปรียบเทียบความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS และเฟสของ clay กับการขึ้นรูปแบบ melt mixing ในการขึ้นรูปแบบ melt mixing นั้นจะใช้เครื่องผสมภายใน โดยใช้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำ TPS ที่ได้ไปบด และขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยเครื่อง compression moulding ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ส่วนการขึ้นรูปแบบ solution mixing จะใช้น้ำเป็นตัวกลางและใช้อุณหภูมิในการผสม 90 องศาเซลเซียส จากนั้นนำ TPS ที่ได้มาระเหยน้ำออกให้เป็นแผ่นฟิล์ม จากการทดลองพบว่าคุณสมบัติ TPS ที่ขึ้นรูปแบบ melt mixing และเตรียมจากแป้งข้าวเหนียวผสม glycerol ในสัดส่วน 25% โดยน้ำหนัก จะทำให้ชิ้นงานมีคุณสมบัติเชิงกลดีที่สุด การผสม bentonite clay ในสัดส่วน 10% โดยน้ำหนัก จะทำให้ชิ้นงานมีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกดีที่สุด และการผสม C30B clay จะทำให้ชิ้นงานมีค่าคุณสมบัติเชิงกลดีที่สุดและมีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS และเฟสของ clay ดีที่สุด รองลงมาคือ CCD20 และ CCGตามลำดับ ส่วนการขึ้นรูปแบบ solution mixing นั้นจะทำให้ความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS กับเฟสของ clay ดีกว่าการขึ้นรูปแบบ melt mixing ในการทดสอบการดูดความชื้นพบว่า เมื่อเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุม ความชื้นนานขึ้นจะทำให้ค่าความทนทานต่อการดึงยืดลดลงและค่าการทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และการผสม glycerol มากขึ้นจะทำให้ชิ้นงาน TPS มีการดูดความชื้นมากขึ้น ส่วนสัดส่วนและชนิดของ clay ไม่แสดงผลที่เด่นชัดต่อสมบัติการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS

งานวิจัย ของ Wang, N., J.G. Yu, and X.F. Ma[27] ได้ศึกษาการblend กันของ thermoplastic dry starch (DTPS)/poly(lactic acid)โดย ใช้maleic anhydride(MA)เป็น compatibilizer และมีการใช้ dicumyl peroxide เป็น initiator ในระบบด้วย พบว่าระบบดังกล่าวมีการกระจายตัวที่ดีกว่าเมื่อเปรียบทียบกับที่ไม่ได้ใช้ compatibilizer และค่า tensile strength ของ compatibilized ของ DTPS/PLA 40.5 MPa สูงกว่าที่ไม่มี compatibilizer. ส่วนจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าค่าพีค T_g DTPS และ PLA เข้าใกล้กันมากขึ้นและอุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้นเป็น 450 ^{0}C ซึ่งสูงกว่า DTPS และPLA

งานวิจัยของ Iovino, R., et al. [28]นี้ทำการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพที่ระบบมีออกซิเจนที่อยู่ภายในระบบภายใต้การทดสอบ composting conditions ซึ่งเป็นการทดสอบตามมาตรฐานของวัสดุเสริมองค์ประกอบที่มีองค์ประกอบของ poly(lactic acid) (PLA), ทั้งที่มีการเติม

และไม่เติม maleic anhydride (MA), coupling agent,thermoplastic starch (TPS) และกากมะพร้าวที่เป็นเส้นใยสั้น จากผลการทดลองพบว่า TPSที่อยู่ในวัสดุเสริมองค์ประกอบจะมีความว่องไวต่อทางชีวภาพสูง เมื่อพิจารณาจากค่าการสลายตัวที่ดูจากปริมาณของ CO_2 ที่เกิดขึ้นพบว่าสูงกว่า นอกจากนี้ ปริมาณของ CO_2 ที่เกิดขึ้นยังมาจากส่วนของ Fibres ถูก attack ด้วย ส่วน composite ที่มีการเติม maleic anhydride (MA)พบว่าปริมาณของ CO_2 ที่เกิดขึ้นจะน้อยลง สุดท้ายจะยืนยันสมบัติการสลายตัวโดยดูสมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนไปที่ระยะเวลาการหมักต่างกันจากผลการทดสอบ scanning electron microscopy (SEM) พบว่าที่เวลาในการหมักเพิ่มขึ้นพบว่าที่บริเวณพื้นผิวจะมีการเกิด crack เกิดขึ้น ส่วนการวิเคราะห์ biofilm พบว่ามีเกิดเจริญเติบโตของ bacteria และ fungi ที่ผิว

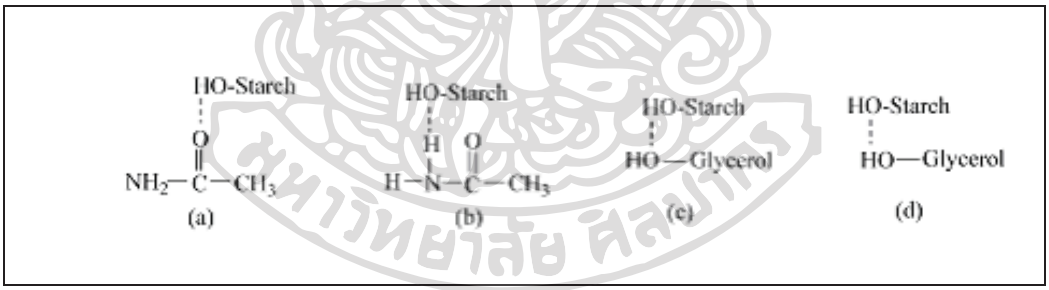
L. Wang, et al. [6]ทำการศึกษา reactive blend ของ Poly(ε-caprolactone) (PCL) กับ poly(lactic acid) (PLA)โดยการใช้ catalysts/coupling agents จำพวก phosphite ซึ่งเกิดผ่านกระบวนการ transesterification พบว่าค่า elongation ของ PLA/PCL สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA เมื่อศึกษาการสลายตัวพบว่าระบบที่มีการใช้compatabilizer นั้นมีการสลายตัวที่ดีกว่า pure PLA และ PCL

งานวิจัยของ Mingfu Huang, Jingao Yu และ Xiaofei Ma [29]ได้ Ethanolamine และ glycerol เป็นพลาสติไซเซอร์สำหรับการเตรียมพลาสติกที่ได้จากแป้งข้าวโพด โดยใช้เครื่องผสม คือ G–11–100 และใช้เครื่องอัดรีด คือ single screw extruder SJ – 25 โดยใช้ความเร็วรอบของสกรู คือ 20 รอบต่อนาที และใช้อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 110 – 120 ^{o}C และจากงานวิจัยสรุปได้ว่า thermoplastic starch ที่เตรียม จากแป้งข้าวโพดที่ใช้ Ethanolamine เป็นพลาสติไซเซอร์ มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าและมีการเกิดre–crystallization น้อยกว่ากรณีที่ใช้ glycerol เป็นพลาสติไซเซอร์

จากงานวิจัยของ F.J. Rodriguez–Gonzalez, B.A. Ramsay และ B.D. Favis [30]ได้ทำการวิจัย blend ของ PE และ TPS โดยใช้ glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งใช้สัดส่วนที่แตกต่างกัน คือ 29, 33, 36 และ 40 % ตามลำดับ และใช้เครื่อง 10–rotating twin screw extruder (TSE) ใช้ความเร็วสกรู 150 รอบต่อนาที จากการวิจัยสรุปได้ว่า ค่า glass transition temperature (Tg) ของ hermoplastic starch ขึ้นอยู่กับปริมาณของกลีเซอรอลเป็นอย่างมาก โดยปริมาณสูงสุดของกลีเซอรอลที่เติมลงไปเติมได้สูงสุด คือ 30% ในการเติมพลาสติไซเซอร์ลงไปในการเตรียม thermoplastic starch นั้น พลาสติไซเซอร์จะไปช่วยให้ glass transition temperature (Tg) ลดต่ำลง ช่วยไม่ให้แป้งเกิดการสลายตัวเนื่องจาก ความร้อน และแรงเฉือน นอกจากนี้พลาสติไซเซอร์ยังช่วยปรับลดการ

เกิด re–crystallization ของthermoplastic starch ลง และช่วยปรับปรุงคุณสมบัติ เชิงกลให้สามารถใช้งานได้จริงอีกด้วย โดยพลาสติไซเซอร์จะเข้าไปเกิดพันธะไฮโดรเจนกับแป้งโดยจะไปเกิดกับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในโมเลกุลของแป้ง ซึ่งจะช่วยทำให้แป้งสามารถทำ เป็นพลาสติกได้ ซึ่งพลาสติไซเซอร์ที่นิยมใช้กันมาก คือ พวก polyol plasticizer เช่น กลีเซอรอล เป็นต้น ปัญหาที่พบโดยทั่วไปของ thermoplastic ที่ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติไซเซอร์ คือ มันมีโอกาสในการเกิด re–crystallization หลังจากการเก็บรักษาไว้ หรือ ขณะใช้งาน เป็นผลทำให้thermoplastic starch แข็งและเปราะ ดังนั้น จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาให้ได้พลาสติไซเซอร์ที่มีความสมบูรณ์แบบมากที่สุด เพื่อทำให้ thermoplastic starch มีความยืดหยุ่นที่ดี (flexibility) และลดการเกิด re–crystallization หรือ retrogradation ขณะเก็บรักษาได้ โดยจากการ

วิจัยของ Xiao fei Ma และ Jin gao Yu [31]ในงานวิจัยชิ้นนี้จะใช้แป้งข้าวโพดที่มีความชื้น 11%และใช้พลาสติกไซเซอร์ คือ กลีเซอรอล, ยูเรีย, อะเซททาไมด์, ฟอร์มาไมด์ และฟอร์มาไมด์–อะเซททาไมด์ โดยใช้เครื่อง single screw extruder SJ–25 โดยมีค่า L/D = 25 : 1 และมีความเร็วรอบของสกรูเป็น 20 รอบต่อนาที โดยให้อุณหภูมิในส่วนต่างๆ ของเครื่องอัดรีด (extruder) จากfeed zone จนถึงบริเวณ die ลักษณะการเกิดพันธะไฮโดรเจนของแป้งกับกลีเซอรอลและอะเซททาไมด์แสดงตามภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.8 ลักษณะของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดเมื่อใช้อะเซททาไมด์ (a,b) และกลีเซอรอลเป็น พลาสติไซเซอร์ (c,d) [31]

เนื่องจากว่าไนโตรเจน (N) ในอะเซททาไมด์ให้อิเล็กตรอนได้ง่ายกว่าออกซิเจน (O) ในกลีเซอรอล ทำให้ความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนของ a มากกว่า c และ b มากกว่า d และฟอร์มาไมด์เกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกว่าอะเซททาไมด์ ทั้งนี้เนื่องจากหมู่แทนที่ของอะเซททาไมด์ คือ หมู่เมทิล ทำให้เกิดความเกะกะมากกว่า จึงมีความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนต่ำกว่านั่นเอง จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถบอกความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่ เกิดขึ้น

ได้ตามชนิดของ พลาสติไซเซอร์ ดังนี้ ยูเรีย > ฟอร์มาไมด์ > อะเซททาไมด์ > พอลิออล (เช่นกลีเซอรอล,ไกลคอล, ซอบินอล และ น้ำตาล เป็นต้น) และจากการวิเคราะห์โดยใช้ FT–IR ซึ่งบ่งบอกได้ว่ามีแป้งปริมาณเล็กน้อยสามารถเกิดปฏิกิริยา กับยูเรียได้การเกิด re–crystallization หรือ retrogradation ของ thermoplastic starch นั้นจะขึ้นอยู่กับการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติไซเซอร์และโมเลกุลของแป้ง ถ้าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่าง พลาสติไซเซอร์กับโมเลกุลของแป้งค่อนข้างแข็งแรง ก็จะทำให้เกิด re–crystallization ของแป้งได้ยากขึ้น ซึ่งพลาสติไซเซอร์พวกเอไมด์ค่อนข้างให้ผลที่ดี

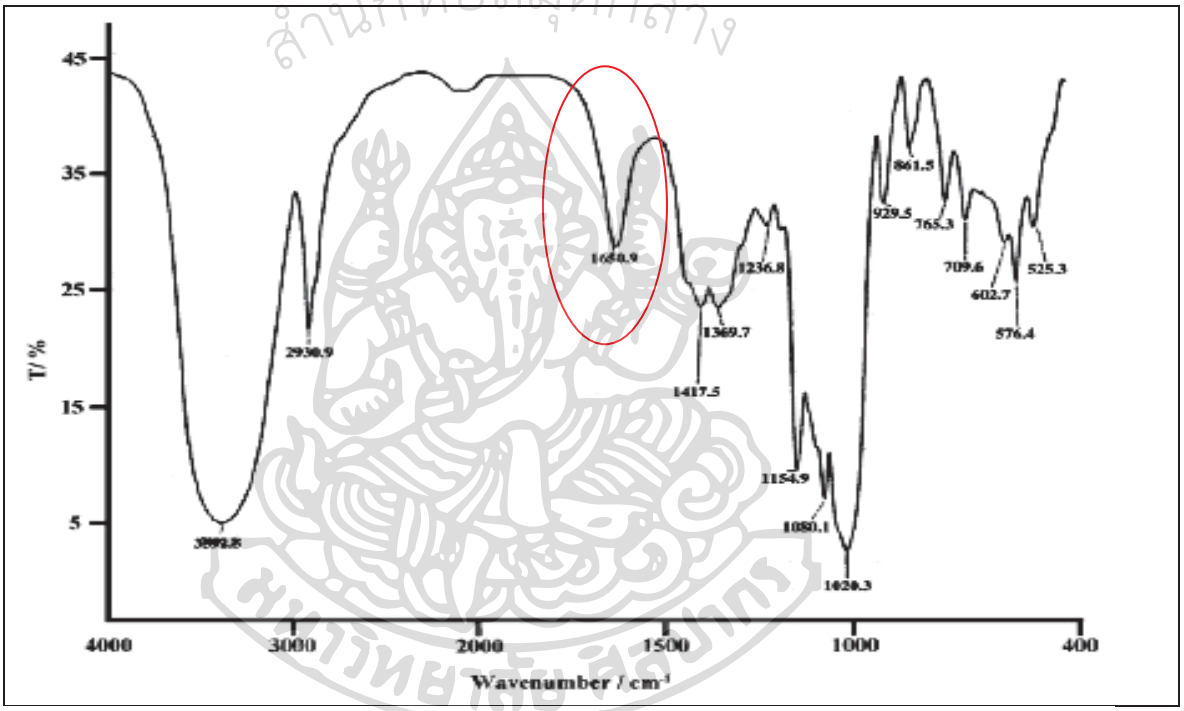
นอกจากนี้การเตรียมเทอร์โมพลาสติกในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้ ซึ่งตามวิธีของ A.J.F. Carvalho และคณะ [32]ได้ใช้แป้งผสมกับglycerol ในถุง polyethylene ทิ้งไว้หนึ่งคืน เพื่อให้ glycerol กระจายตัวได้อย่างเต็มที่ จากนั้นจึงนำสารผสมดังกล่าวเข้าผสมในเครื่อง Haake Rheomix 600 batch mixer ที่ต่อกับ roller rotors ที่หมุนด้วยความเร็วรอบ 50 rpm ที่อุณหภูมิ150-160 °C เป็นเวลา 6 นาที ก็จะได้ thermoplastic starch ซึ่งนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยวิธีการกดอัด (compression) ที่อุณหภูมิ 160°C เพื่อเตรียมชิ้นงานไปทดสอบต่อไป

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

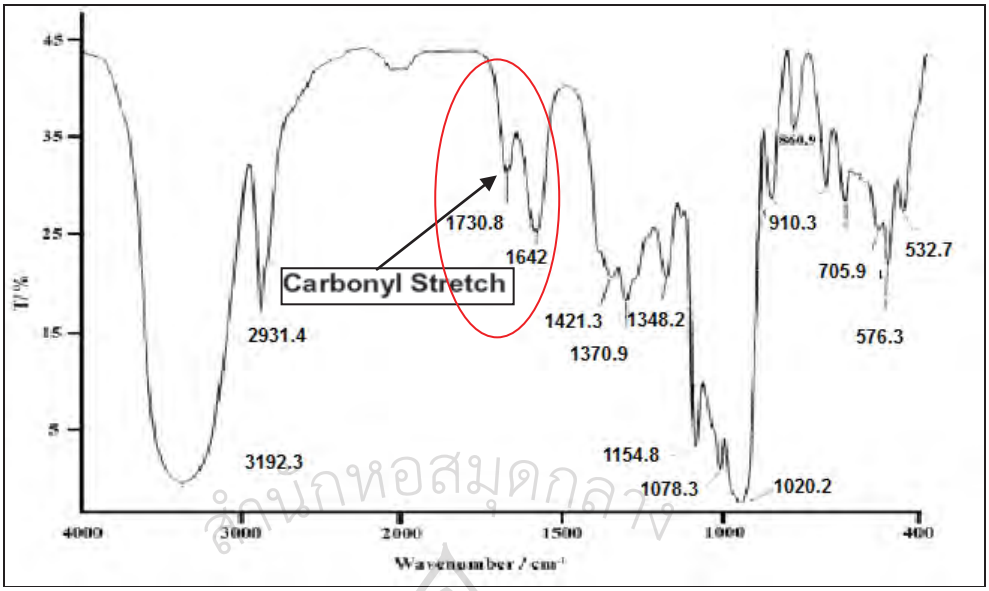
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 Acetylated starch ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท สยาม มอดิฟายด์ สตาร์ช จำกัด 0.8 %deacetyation ความชื้น11.5-14.5%

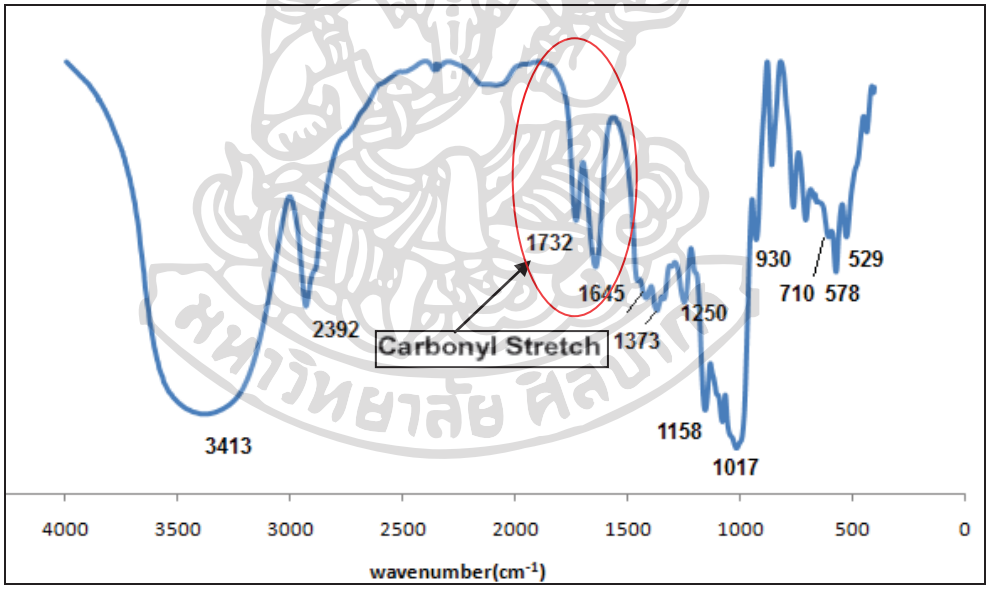
สำนักหอสมุดกลาง



(a)



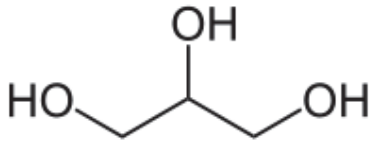
(b)



(c)

ภาพที่ 3. 1 FTIR ของ starch ต่างๆ(a)Native starch[33] (b) Acetylated starch[33] (c) Acetylated starch form สยาม มอดิฟายด์ สตาร์ช จำกัด

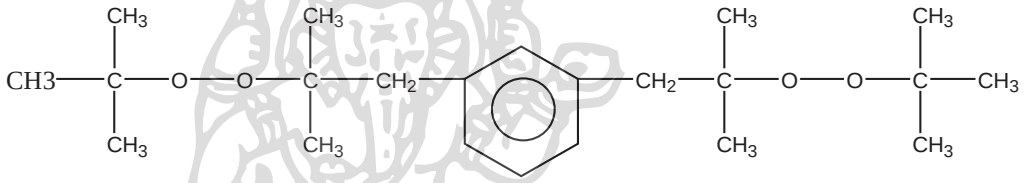
3.1.2 กรีเซอรอล (Glycerol) ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Sigma-Aldrich Laborchemikalian, Lot.70160, Germany



ภาพที่ 3. 2 โครงสร้างทางเคมีของกรีเซอรอล

สำนักหอสมุดกลาง

3.1.3 เปอร์ออกไซด์ Perkadox จากบริษัท Akzo Nobel bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl) 1,3 benzene มีความเข้มข้น 40 % มีครึ่งชีวิต 2.5 นาที ที่ 180 ^{o}C



ภาพที่ 3. 3 โครงสร้างทางเคมีของ bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl) 1,3 benzene

3.1.4 Maleic anhydride (MA) ผลิตโดยบริษัท Fluka

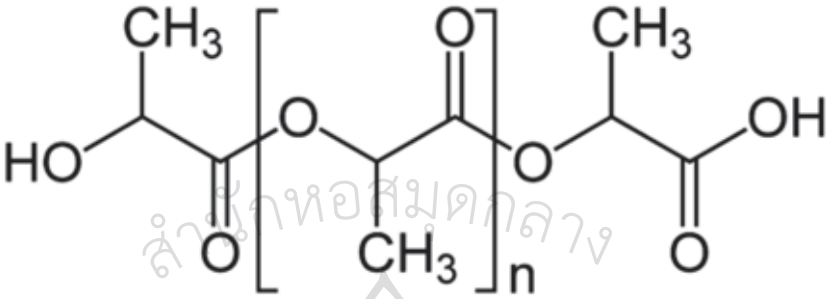
Assay $\geq$ 98% (NT)

Mw. = 98.06

m_p = 52-54 ^{0}C

ภาพที่ 3. 4 โครงสร้างทางเคมีของ Maleic anhydride

3.1.5 Polylactic acid (PLA) PLA ที่ใช้ในการทดลองเป็น PLA (2002D) ผลิตโดย Nature Work เป็นผลิตภัณฑ์ ใช้สำหรับการอัดรีด



ภาพที่ 3. 5 โครงสร้างทางเคมีของ Polylactic acid

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 เครื่องผสมแบบปิดเป็นเครื่องผสมที่ออกแบบและให้บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด เป็นผู้สร้างเพื่องานวิจัยนี้ เครื่องผสมมีความจุ 105 มิลลิลิตร อุปกรณ์ผสมเป็นชนิดลูกเบี้ยว (cam type) 2 อันหมุนเข้าหากันโดยมีความเร็วในการหมุนไม่เท่ากัน (อัตราส่วน 1 : 1.2) สามารถปรับความเร็วการหมุน 0 - 100 รอบ/นาที อุณหภูมิควบคุมและปรับได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 250 ^{o}C และปรับได้ละเอียดถึง 1 ^{o}C

ภาพที่ 3. 6 เครื่องผสมแบบปิด (MX 105-D40L50, Chareon TUT)

3.2.2 เครื่อง twin-screw extruder รุ่น SHJ-25 ประเทศจีน

3.2.3 เครื่อง compression molding จากบริษัท Labtech Engineering

ภาพที่ 3. 7 เครื่อง compression molding ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบ (Labtech Engineering)

3.2.4 เครื่องทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) จากบริษัท Bruker Optic รุ่น Vertex70

ภาพที่ 3. 8 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Bruker Vertex70, Bruker)

3.2.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงความร้อน Differential Scanning Calorimeter (DSC) จากบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น DSC1

ภาพที่ 3. 9 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC1, Mettler Toledo)

3.2.6 เครื่องทดสอบสัณฐานวิทยา Scanning Electron Microscope (SEM) จากบริษัท Cam Scan รุ่น MX 2000

ภาพที่ 3 10 เครื่อง Scanning Electron Microscope (MX-2000, CamScan)

3.2.7 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล Universal testing machine จากบริษัท Hounsfield ประเทศอังกฤษ

ภาพที่ 3. 11 เครื่อง Universal testing machine (H50KS, Hounsfield,UK)

3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ต่อค่าทอร์ค (torque) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ของพอลิแลกติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกเพื่อหาปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ที่เหมาะสม ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของขั้นตอนการผสมต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชผสมในเครื่องผสมแบบปิด และตอนที่ 3ทำการศึกษาสมบัติ ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช โดยทำการผสมด้วย twin-screw extruderที่อัตราส่วนต่าง10:90,30:70,50:50,70:30 และ 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก

3.3.1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์

3.3.1.1 ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wtในถุงพลาสติกใสให้เข้ากันและอบไล่ความชื้นที่ 80 °เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอสิทที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม. เช่นเดียวกัน

3.3.1.2 นำแป้งและพอลิแลคติกแอสิทที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วเติมรีแอคทีพเอเจนต์แต่ละชนิดลงไปโดยจะทำการศึกษาผลของปริมาณ MA โดยจะใช้ MA ที่ปริมาณ 0,0.1,0.5 และ1 phr เติมลงในแป้ง และพอลิแลคติกแอสิท และทำการศึกษาผลของเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ที่ปริมาณ 0,0.1,0.5 ,1,2 และ3 ลงไปในแป้ง บันทึกค่า ทอร์ค(torque)เมื่อเวลาเปลี่ยนไป โดยใช้อุณหภูมิที่ 135 °C กับแป้ง และ 160 °C กับพอลิแลคติกแอสิท ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

3.3.2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์แต่ละชนิด

3.3.2.1 เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wtในถุงพลาสติกใสให้เข้ากันและอบไล่ความชื้นที่ 80 °เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอสิทที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม. เช่นเดียวกันโดยจะทำการเตรียมแป้งสามชนิดดังตารางที่ 3.1 ในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 135 °C ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

ตารางที่ 3. 1 แสดงองค์ประกอบของสารที่เติมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

Sample name	**Glycerol(%)**	**Reactive agent**
TPS	30	-
maTPS	30	MA*
perTPS	30	Peroxide*

*ปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ที่เติมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.2.2 เตรียมของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

นำพอลิแลคติกแอสิทมาผสมกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชตามส่วนประกอบดังตารางที่ 3.2 ในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 160 ^{o}C ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

สำนักหอสมุดกลาง

ตารางที่ 3. 2 แสดงองค์ประกอบของของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

Sample name	**Thermoplastic starch type**	**Blend with PLA**	
	30%wt	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**
TPS-MP	TPS	*	*
MTPS-P	maTPS	-	*
MTPS	maTPS	-	-
TPS-M	TPS	*	-
PTPS-P	perTPS	-	*
PTPS	perTPS	-	-
TPS-P	TPS	-	*
Phy	TPS	-	-

*ปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ที่เติมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.2.3 เตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่ได้จากการผสมไปขึ้นรูปด้วย compression molding ที่อุณหภูมิ160 ^{o}Cให้ชิ้นงานมีขนาด 25cm.x25 cm.ความหนา 0.5 mm.

3.3.2.4 ทดสอบสมบัติต่างๆของสารผสม

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

3.3.2.4.1 ทำการศึกษาสัณฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานที่ได้จากการผสมในเครื่องผสมแบบปิด และที่ขึ้นรูปเป็นแผ่น ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วตีให้แตกด้วยค้อน หลังจากนั้นนำชิ้นงานบริเวณรอยแตกไปแช่ใน HCl 1 N เป็นเวลา 3 ชมเพื่อสกัดแป้งออก สำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณแป้งน้อยกว่า70 % โดยน้ำหนัก ส่วนในตัวอย่างที่มีแป้งมากกว่า 50%โดยน้ำหนัก แช่ในคลอโรฟอร์ม 3 ชม.เช่นเดียวกัน เพื่อสกัดพอลิแลคติกแอสิทออก จากนั้นทำการเคลือบด้วยทองแล้วนำไปศึกษาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของบริษัท Cam Scan รุ่น MX 2000

3.3.2.4.2 ทำการศึกษาสมบัติทางเชิงกล โดยนำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นมาตัดด้วย die cut โดยขนาดชิ้นงานเป็นไปตาม ASTM D638 type IV แรงที่ใช้ในการทดสอบ 5 kN ด้วยอัตราเร็ว 5 mm/min ด้วยเครื่อง Universal testing machine

ภาพที่ 3.12 ชิ้นงาน dumbell ที่ตัดด้วย Die cut ตาม ASTM D638

3.3.2.4.3 ทำการศึกษาสมบัติการละลาย (modau test) โดยการนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปเป็นแผ่น ตัดเป็นชิ้นเล็กขนาด 1cm. X 1 cm. น้ำหนัก 0.5 กรัม ลงไปแช่ในคลอโรฟอร์มปริมาตร 50 cm^3 24 ชม.และเปรียบเทียบความขุ่นของสารละลายที่ได้

3.3.3 ทำการศึกษาสมบัติ ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruderที่อัตราส่วนต่างๆ

3.3.3.1 เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wt โดยน้ำหนักในถุงพลาสติกใสให้เข้ากันและอบไล่ความชื้นที่ 80 ^{o}C เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอสิทที่ 60 ^{o}C เป็นเวลา 24 ชม.เช่นเดียวกันโดยจะทำการเตรียมแป้งสามชนิดดังตารางที่ 3.1 ในtwin-screw extruder ที่อุณหภูมิตั้งแต่feed zone ถึง หัว die 80-135 ^{o}C ความเร็วรอบ 100 rpm และนำไปตัดเป็นเม็ด

3.3.3.2 เตรียมของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

นำพอลิแลคติกแอสิทมาผสมกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชตามส่วนประกอบดังตารางที่ 3.3 โดยแต่ละตัวอย่างนั้นจะปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชดังนี้ 10:90,30:70,50:50,70:30 และ 90:10 .ใน twin-screw extruder ที่อุณหภูมิตั้งแต่feed zone ถึง หัว die 100 160 °C ความเร็วรอบ 100 rpm และนำไปตัดเป็นเม็ด

ตารางที่ 3. 3 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์

Material	**MS**			**PLA/acetylated TPS**	
	Glycerol (%)	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**
Phy	30	-	-	-	-
TPS-MP	30	-	-	*	*
MTPS-P	30	*	-	-	*
PTPS-P	30	-	*	-	*

*ปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ที่เติมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.3.3 เตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่ได้จากการผสมไปขึ้นรูปด้วย compression molding ที่อุณหภูมิ160 °Cให้ชิ้นงานมีขนาด 25cm.x25 cm.ความหนา 0.5 mm.

3.3.3.4 ทดสอบสมบัติต่างๆของสารผสม

3.3.3.4.1 ทำการศึกษาสัณฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานที่ได้จากการผสมใน twin-screw extruder และที่ขึ้นรูปเป็นแผ่น ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วตีให้แตกด้วยค้อน หลังจากนั้นนำชิ้นงานบริเวณรอยแตกไปแช่ใน HCl 1 N เป็นเวลา 3 ชมเพื่อสกัดแป้งออกสำหรับ

ตัวอย่างที่มีปริมาณแป้งน้อยกว่า70 % โดยน้ำหนัก ส่วนในตัวอย่างที่มีแป้งมากกว่า 50% โดยน้ำหนักแช่ในคลอโรฟอร์ม 3 ชม.เช่นเดียวกัน เพื่อสกัดพอลิแลคติกแอสิทออกและนำไปเคลือบด้วยทองแล้วนำไปศึกษาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)ของบริษัท Cam Scan รุ่น MX 2000

3.3.3.4.2 ทำการศึกษาสมบัติทางเชิงกล โดยนำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นมาตัดด้วย die cut โดยขนาดชิ้นงานเป็นไปตาม ASTM D638 ด้วยอัตราเร็ว แรงที่ใช้ในการทดสอบ 5 kN ด้วยอัตราเร็ว 5 mm/min ด้วยเครื่อง Universal testing machine

3.3.3.4.3 ทำการพิสูจน์เอกสักษณ์ของตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างมาทำการสกัดโดยการแช่ลงไปในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.และนำตะกอนที่เหลือมาทำการวิเคราะห์ด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ที่ใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสจากแกลบ โดยช่วงของการวิเคราะห์คือ 4000-400 cm^{-1} ความละเอียดในการเก็บข้อมูล (Resolution) 4 cm^{-1} จำนวนรอบของการสแกน 16 รอบ แล้ววิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

3.3.3.4.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter(DSC) เพื่อศึกษาเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของพอลิเมอร์ผสม ในช่วงอุณหภูมิ 25°C ถึง 200°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 5°C ต่อนาทีเช่นเดียวกัน โดยมีการให้ความร้อนแบบ heat-cool-heat

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษา ผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ปริมาณเล็กน้อยต่อสมบัติทางสัญฐานวิทยา สมบัติทางเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางลีโอโลยี ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และเปรียบเทียบอิทธิพลของรีแอคทีพเอเจนต์ต่อกระบวนการเบลนด์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน

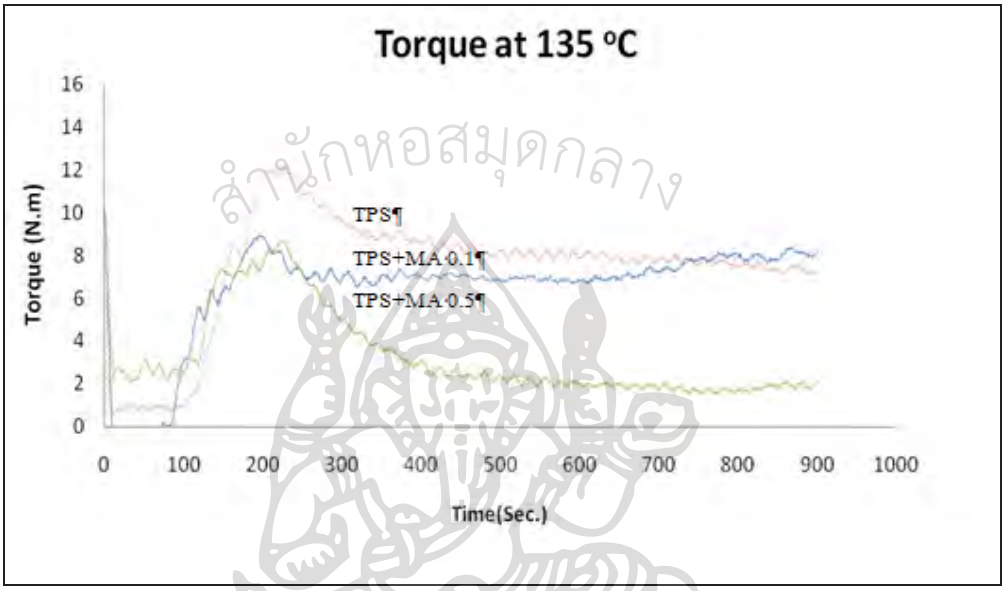
จากการเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมีความเข้ากันได้น้อยจึงต้องมีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ โดยในการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์เช่น maleic anhydride (MA) และ peroxide ต่อค่าทอร์ค (torque) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ของพอลิแลกติกแอสิท(PLA)และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช(TPS)เพื่อหาปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ที่เหมาะสม ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์แต่ละชนิด และระบบเมื่อใช้รีแอคทีพเอเจนต์ร่วมกันต่อสมบัติทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางรีออโลยี (rheology) และสมบัติทางเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชผสมในเครื่องผสมแบบปิด และตอนที่ 3ทำการศึกษาสมบัติทางสัญฐานวิทยา สมบัติทางเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางรีออโลยี ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruder โดยเลือกใช้ปริมาณของรีแอคทีพเอเจนต์ที่เหมาะสมและระบบการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ที่เหมาะสมจากตอนที่ 1 และตอนที่ 2 ที่อัตราส่วนของพอลิแลคติกแอสิทต่อเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 10-90%

4.1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีพ ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)

ซึ่งในการทดลองนี้จะทำการศึกษาปริมาณของ reactive gent ที่ส่งผลต่อ TPS และ PLA เพื่อที่จะศึกษาหาปริมาณของ reactive agent ที่เหมาะสมในการไส้ reactive agent

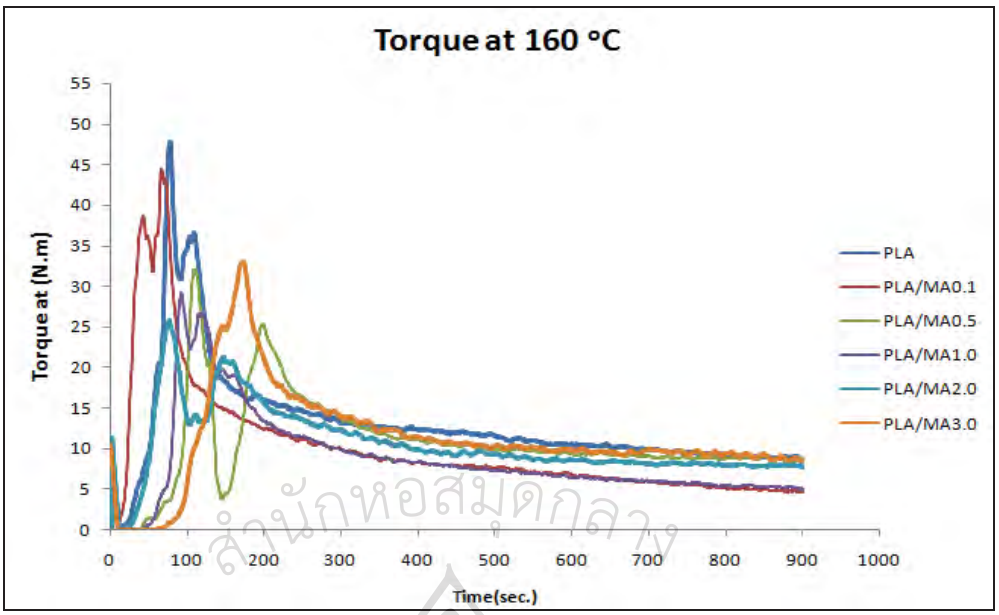
4.1.1 ผลของปริมาณรีแอคทีพเอเจนต์ต่อค่าทอร์ค ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)

ในงานวิจัยนี้ทำการผสมในเครื่องผสมแบบปิด เป็นเวลา 15 นาทีโดยจะเปรียบเทียบปริมาณ maleic anhydride (MA) ที่เติมลงไปในพอลิแลคติกแอสิท และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ที่ 0,0.1 0.5 และ 1.0 phr และปริมาณ เปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปในพอลิแลคติกแอสิท และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ 0,0.1,0.5,1,2 และ3 phr



(a)

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

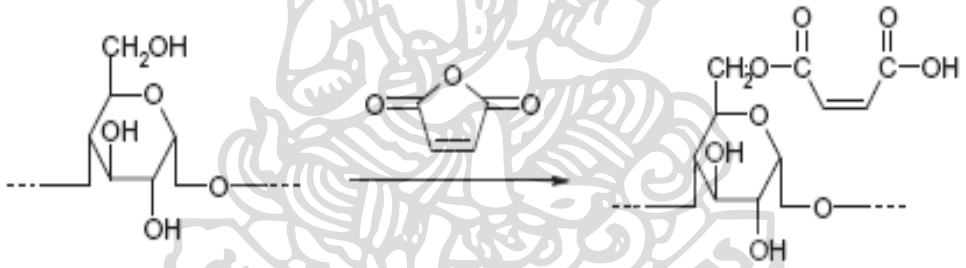


(b)

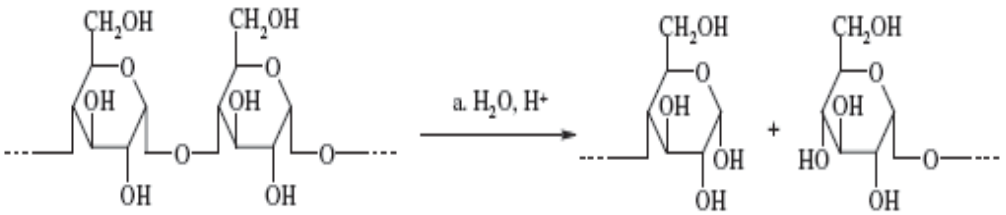
ภาพที่ 4. 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torqueกับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช(a) และพอลิแลคติกแอสิท (b)เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้น

จากภาพที่ 4.1a หลังจากเวลาการผสม 900 วินาทีพบว่าเมื่อปริมาณของ MA ที่เติมลงไปในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้น ค่าทอร์คที่บ่งบอกถึงความหนืดนั้นจะมีค่าลดเล็กน้อยเมื่อเติม MAลงไปในปริมาณน้อยที่ 0.1 phrเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ไม่ได้เติม MA แต่เมื่อเติมปริมาณ MA ที่ปริมาณ 0.5 phr ค่าทอร์คจะลดลงอย่างมากถึง 50% เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพาสติกสตาร์ชที่ไม่มี MAและที่มี MA 0.1 phr และที่ปริมาณ MA 1.0 phrค่าทอร์คนั้นจะมีค่าเป็นศูนย์ซึ่งไม่ได้แสดงในกราฟและลักษณะของตัวอย่างที่ได้จากการผสมใน internal mixer ไหลเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำมาก น่าจะเป็นผลมาจากโมเลกุลของแป้งมีขนาดเล็กลง ซึ่งอาจเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งของ MA ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Raquez J.M. [10] ที่พบว่าการเติม MAมีผลต่อการเกิด graft reaction ดังภาพที่ 4.2แล้วอาจมีผลต่อการตัดสายโซ่ผ่านปฏิกิริยา hydrolysis[10]ดังภาพที่ 4.3 ซึ่งจะส่งผลต่อความหนืดของ TPS ที่มาจากความชื้นที่เหลืออยู่ภายในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ความชื้นที่เกิดขึ้นระหว่างการะบวนการผสมและความชื้นที่มาจาก MA เนื่องจากมีสมบัติดูดความชื้น จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อเติมปริมาณ MA มากขึ้นความหนืดจึงลดลงอย่างมากเนื่องจากการขาดของสายโซ่ของเทอร์โมพลาสติก

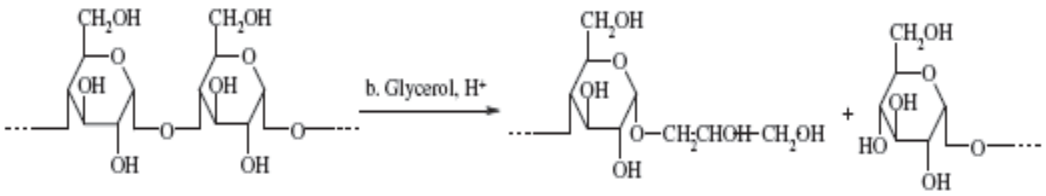
สตาร์ช โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ 1.0 phr ดังนั้นจึงเห็นว่าปริมาณ MAที่ใช่ควรต่ำกว่า 1.0 phr เมื่อพิจารณาผลของ MA ต่อพอลิแลกติกแอสิท(ภาพที่ 4.1b)พบว่าเมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้นค่าทอร์คลดลงเพียงเล็กน้อยซึ่งเกิดจากการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลคติกแอสิท แต่เมื่อเพิ่ม MA มากขึ้นมากกว่า 1.0 จะไม่มีผลต่อค่าทอร์คอาจเป็นผลมาจากเกิดการ graft reaction [34]ดังภาพที่ 4.4 ร่วมด้วยกับการตัดสายโซ่โมเลกุล กับพอลิแลคติกแอสิทจึงทำให้โมเลกุลของพอลิแลคติกแอสิทใหญ่ขึ้นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลยากขึ้นความหนืดของพอลิแลคติกแอสิท[35, 36] จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลคติกแอสิทที่ไม่มีการเติม MA ซึ่งในการศึกษาผลของปริมาณเปอร์ออกไซด์ต่อค่าทอร์คก็เป็นไปในแนวทางเดียวกันคือเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ค่าทอร์คของTPSไม่มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันดังภาพที่ 4.5 จากการศึกษาดังกล่าวในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ปริมาณของรีแอคทีพเอเจนต์คือ MAที่ 0.1 phr และเปอร์ออกไซด์ที่0.1phrซึ่งปริมาณดังกล่าวเป็นปริมาณที่ค่าทอร์คไม่แตกต่างจากระบบที่ไม่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์และเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้เล็กลงเพื่อให้ความหนืดใกล้เคียงกับความหนืดของพอลิแลกติกแอสิทเพื่อจะส่งผลให้ระบบเบลนด์เข้ากันได้มากขึ้น



ภาพที่ 4. 2 ปฏิกิริยา esterification ระหว่าง TPS กับ MA



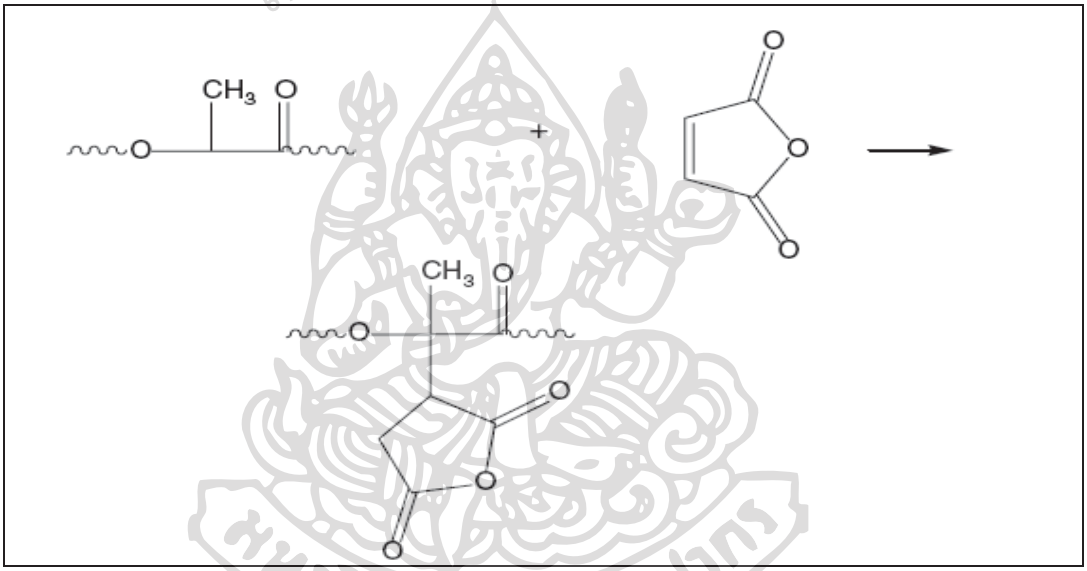
(a)



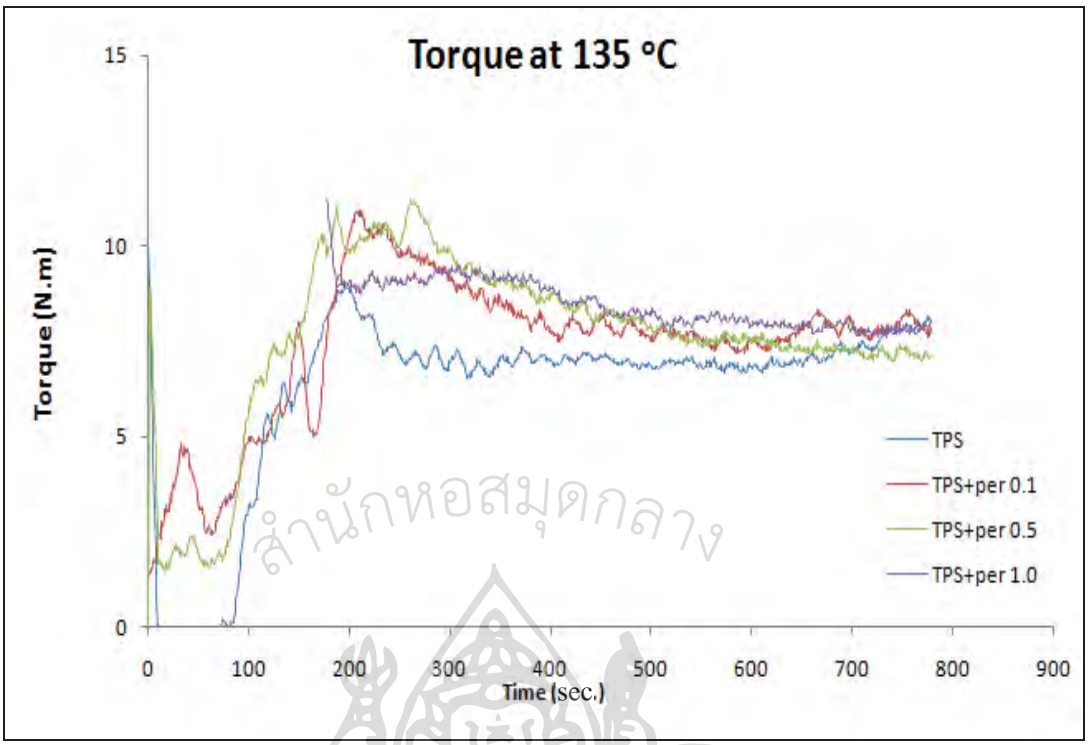
(**b**)

ภาพที่ 4. 3 ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ TPS เนื่องจากปฏิกิริยา hydrolysis (a) และปฏิกิริยา glucosidation[10]

สำนักหอสมุดกลาง



ภาพที่ 4. 4 ปฏิกิริยาการ graft ของ MA บนสายโซ่โมเลกุลของ PLA[34]



ภาพที่ 4. 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torqueกับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เมื่อปริมาณ peroxide เพิ่มขึ้น

4.2 ทำการศึกษาการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในระบบรีแอคทีพเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ทั้งสองตัวในแต่ละขั้นตอน ซึ่งจะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอนคือ 1. ขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 2. ขั้นตอน ซึ่งจะแบ่งขั้นตอนการใส่รีแอคทีพเอเจนต์แต่ละการทดลองดังตารางที่ 4.1

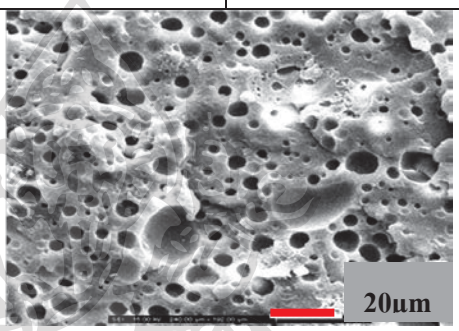
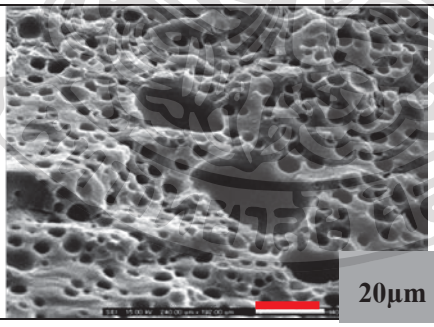
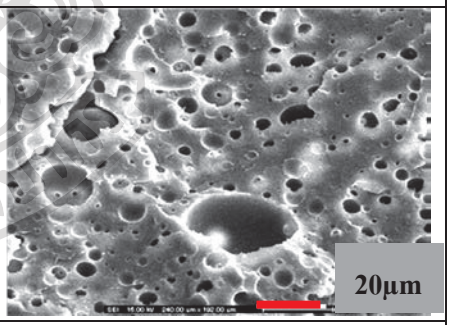
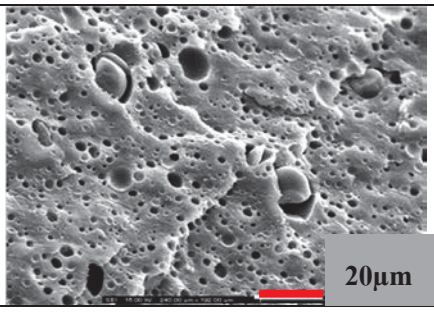
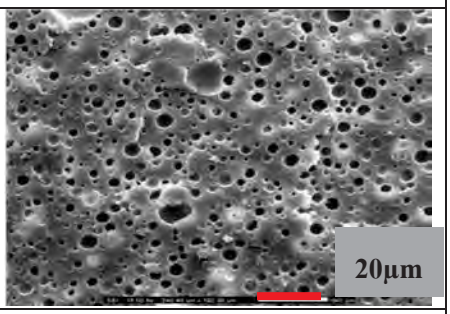
ตารางที่ 4. 1 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ที่อัตราส่วน70:30(PLA :TPS)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

Sample name	**ขั้นตอนการเตรียม TPS**			**ขั้นตอนการเบลนด์กับ PLA**	
	Glycerol (%)	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**
TPS-MP	**30**	**-**	**-**	**0.1**	**0.1**
MTPS-P	**30**	**0.1**	**-**	**-**	**0.1**
MTPS	**30**	**0.1**	**-**	**-**	**-**
TPS-M	**30**	**-**	**-**	**0.1**	**-**
PTPS-P	**30**	**-**	**0.1**	**-**	**0.1**
PTPS	**30**	**-**	**0.1**	**-**	
TPS-P	**30**	**-**	**-**	**-**	**0.1**
Phy	**30**	**-**	**-**	**-**	**-**

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

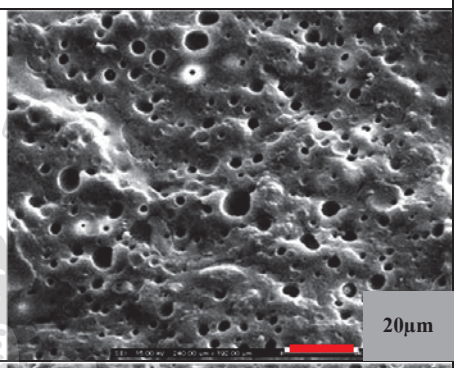
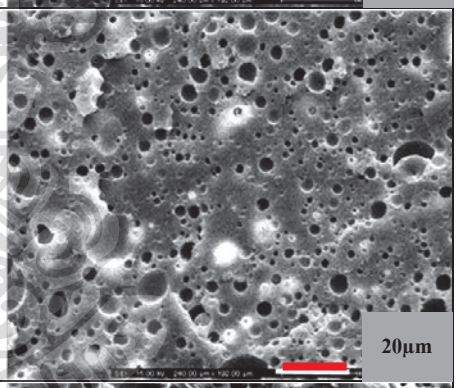
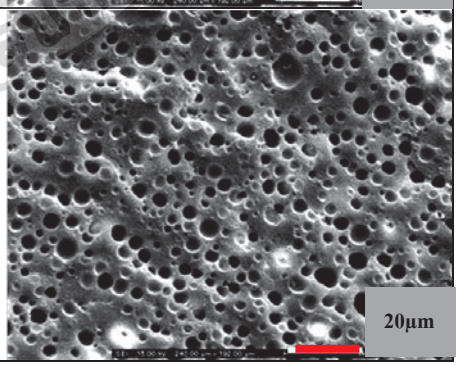
4.2.1 ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในระบบรีแอคทีพเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

ตารางที่ 4. 2 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)

Reactive agent	ขั้นตอน1 (add in Prepared TPS step)	ขั้นตอนที่2 (add in blending step)
non		
	Phy	
peroxide		
	PTPS	TPS-P
MA		
	MTPS	TPS-M

สำนักหอสมุดกลาง

ตารางที่ 4. 3 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)

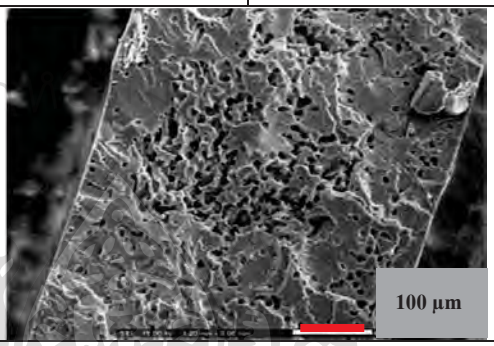
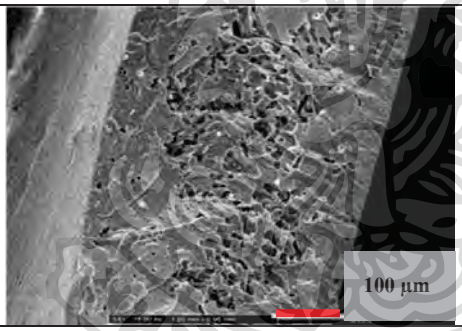
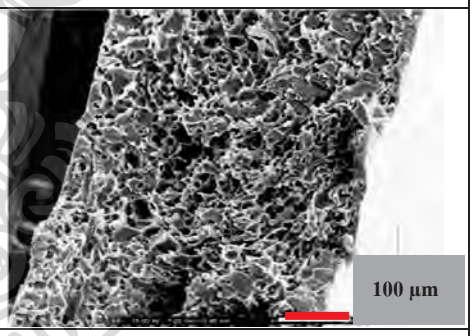
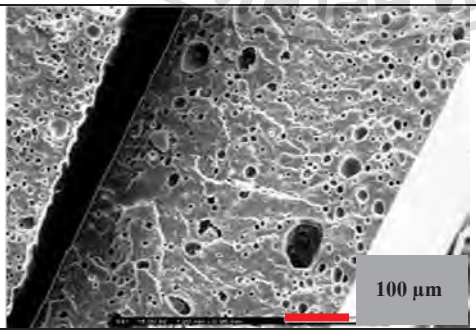
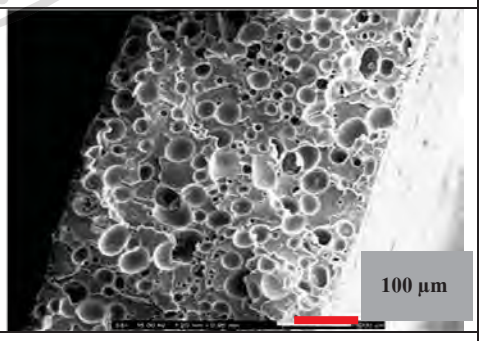
Sample name	**ใส่ในขั้นตอนการเตรียม TPS**	**ใส่ในขั้นตอนการเบลนด์**	**Morpology**
PTPS-P	peroxide	peroxide	
MTPS-P	MA	peroxide	
TPS-MP	-	MA+peroxide	

เมื่อพิจารณาภาพ SEM ของตัวอย่างที่มาจากการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนของการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเท่านั้น ดังตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าการเติม MA ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (MTPS) ทำให้ขนาดอนุภาคของแป้งเล็กลงมี

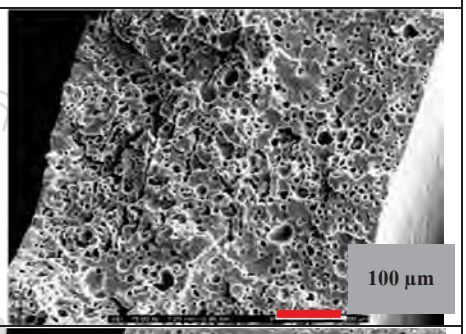
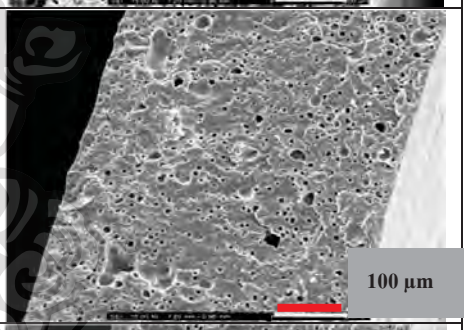
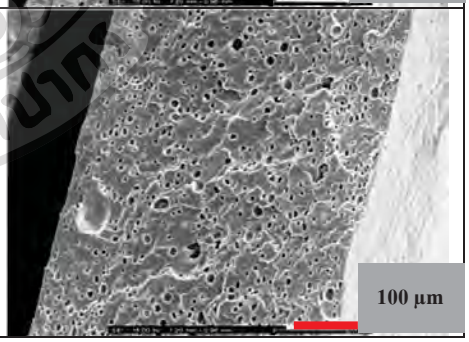
ขนาดประมาณ 1-5 μm เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งที่ไม่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ (Phy) และเติมเพียงเปอร์ออกไซด์เท่านั้น (PTPS) ซึ่งขนาดอนุภาคมีขนาด 5-40 μm เนื่องจาก MA ตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งจึงทำให้โมเลกุลของแป้งเล็กลงซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลในตอนที่1 เมื่อพิจารณาการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ดังกล่าวแต่จะเติมในขั้นตอนการเบลนด์(TPS-M,TPS-P) พบว่าขนาดอนุภาคแป้งมีลักษณะแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช(MTPS)เมื่อเปรียบเทียบชนิดของรีแอคทีพเอเจนต์ เมื่อทำการเติมทั้ง เปอร์ออกไซด์และ MA ลงไปพบว่าทั้งระบบที่ทำการเติม MA ในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชพร้อมกับเติมเปอร์ออกไซด์(MTPS-P) ในขั้นตอนการเบลนด์ และระบบที่เติมรีแอคทีพเอเจนต์ทั้งสองชนิดพร้อมกันในขั้นตอนรีแอคทีพเบลนด์(TPS-MP)ดังตารางที่ 4.3 ขนาดของอนุภาคแป้งมีขนาดเล็กลงมีขนาดใกล้เคียงกับ MTPSแต่การกระจายตัวของแป้งในเฟสพอลิแลคติกแอสิทได้ดีกว่าและลักษณะของอนุภาคของแป้งสม่ำเสมอกว่า MTPS ซึ่งบ่งบอกว่าการเติม MA และเปอร์ออกไซด์นอกจากจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังทำให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอสิทดีขึ้นด้วย เป็นผลมาจากการที่สายโซ่ของแป้งถูกกราฟด้วย MA ผ่าน free radical ที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยเปอร์ออกไซด์และนอกจากนั้นสายโซ่โมเลกุลของแป้งที่ถูกตัดสั้นลงนั้นทำให้ความหนืดของแป้งที่สูงนั้นลดลงใกล้เคียงกับความหนืดของพอลิแลคติกแอสิททำให้ทั้งสองเฟสเข้ากันได้มากขึ้น

นอกจากนี้ทำการพิจารณาตัวอย่างที่ขึ้นรูปด้วย compression molding โดยทั่วไปแล้วเมื่อพอลิเมอร์เบลนได้รับความร้อนและเกิดการหลอมพอลิเมอร์มักจะมีพฤติกรรมที่ไหลกลับไปเพื่อรวมกับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันมากกว่าที่จะกระจายตัวในอีกเฟส ซึ่งจากการศึกษาพบว่า Phy และ PTPSและ TPS-P ซึ่งเป็นระบบที่มีการใช้เพียง peroxide เพียงอย่างเดียว อนุภาคของ TPS อยู่กันเป็นกลุ่มซึ่งแสดงถึงการที่เมื่อแป้งเกิดการหลอมในระหว่างที่ได้รับความร้อนในกระบวนการขึ้นรูปชอบที่จะรวมตัวกันเองมากกว่าที่จะกระจายตัวในเฟสของ PLA ซึ่งอาจบ่งบอกถึงว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสน้อย หรือ อาจจะเป็นผลมาจากการที่ความหนืดของทั้งสองเฟสมีความแตกต่างกันมากดังตารางที่ 4.4 แต่เมื่อพิจารณาเพียง MA (MTPS และ TPS-M)จะพบว่าการรวมกลุ่มกันของ TPS เกิดขึ้นน้อยลง และมีการกระจายตัวดีขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบขั้นตอนการใส่จะพบว่าอนุภาคของ TPSของ MTPS ซึ่งบอกได้ว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างทั้งสองดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้ เปอร์ออกไซด์และ MAร่วมกันดังตารางที่ 4.5 พบว่าทั้งTPS-MP และMTPS-P มีขนาดของอนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและการกระจายตัวในเฟสพอลิแลคติกแอสิทได้ลักษณะของอนุภาคของแป้งสม่ำเสมอกว่า ซึ่งบ่งบอกว่าการเติม MA และเปอร์ออกไซด์นอกจากจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังทำให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอสิทดีขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลใน internal mixer

ตารางที่ 4. 4 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm)

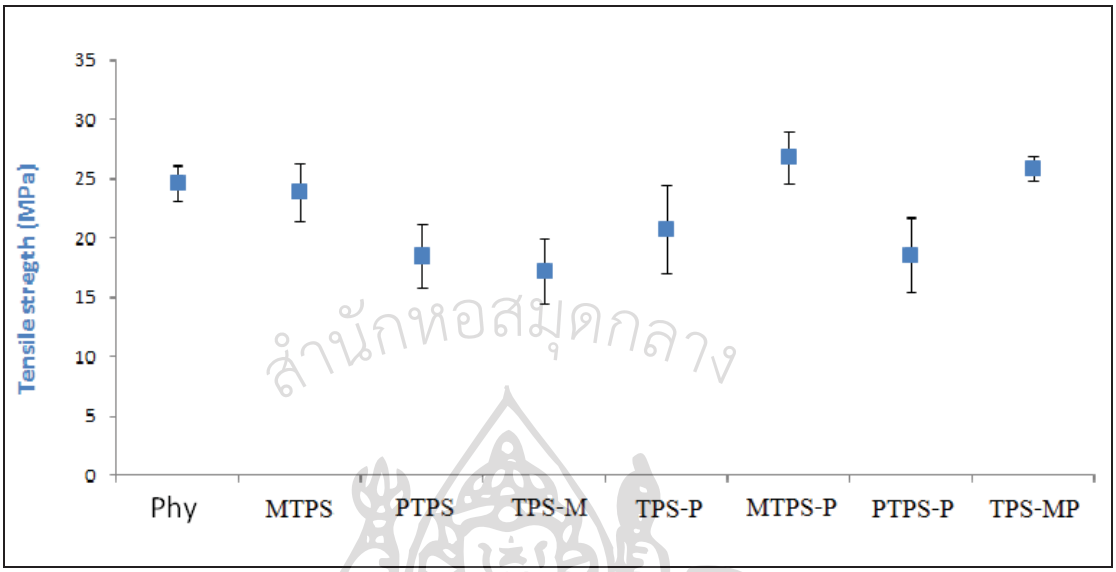
Reactive agent	Step1 (add in Prepared TPS step)	Step2 (add in blending step)
non		
	Phy	
peroxide		
	PTPS	TPS-P
MA		
	MTPS	TPS-M

ตารางที่ 4. 5 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm)

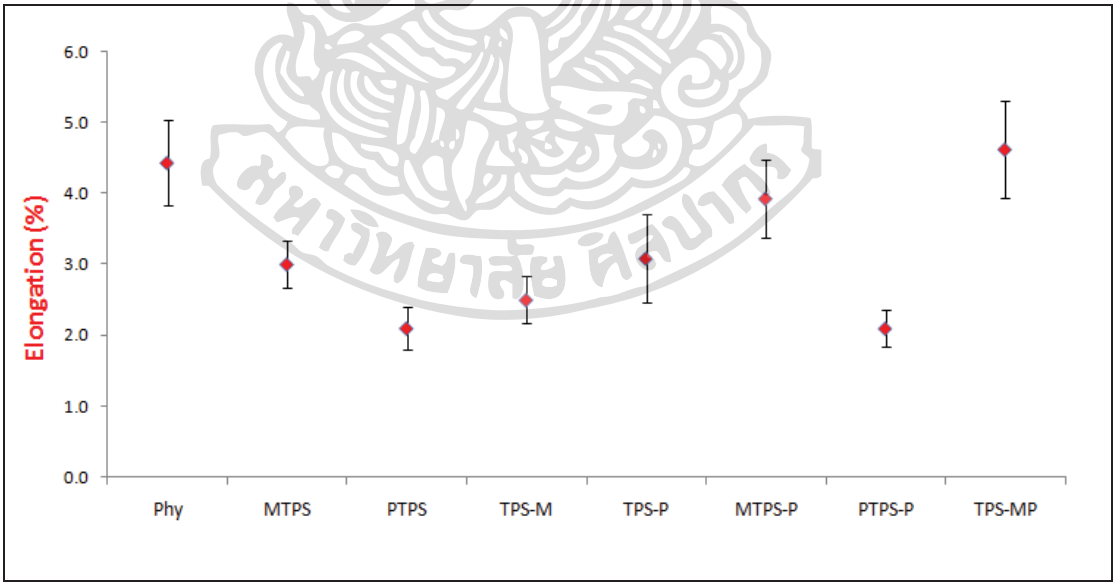
Sample name	**Step1 (add in Prepared TPS step)**	**Step2 (add in blending step)**	**Morpology**
PTPS-P	peroxide	peroxide	
MTPS-P	MA	peroxide	
TPS-MP	-	MA+peroxide	

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

4.2.2 ศึกษาสมบัติทางเชิงกลของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในระบบรีแอคทีพเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน



(a)



(b)

ภาพที่ 4. 6 แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในแบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอนTensile strengths (a) Elongation at break (b)

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

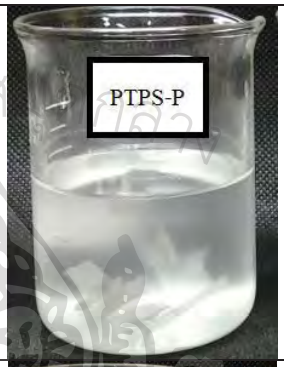
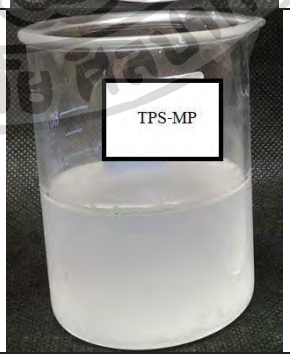
จากการศึกษาสมบัติทางเชิงกลดังภาพที่ 4.6a ของระบบที่มีการการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Phy, PTPS และ MTPS) พบว่าเมื่อเติม MA (MTPS) ลงไปค่าtensile strength มีค่าใกล้เคียงกับ Phy แม้ว่าจะเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งก็ตาม แต่การที่แป้งถูกตัดสายโซ่จะทำให้โมเลกุลของแป้งเล็กลงการกระจายตัวได้ดีขึ้น การถ่ายเทแรงจึงทำได้ดีจึงทำให้ความแข็งแรงไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลง แต่ในส่วนของการเติม peroxide ลงไปไม่ได้มีการตัดสายโซ่ของโมเลกุล โมเลกุลของแป้งจึงมีขนาดใหญ่ แป้งจึงมีความหนืดสูงการไหลและกระจายตัวจึงเป็นไปได้ยาก เฟสของแป้งจึงรวมตัวกันเกิดการแยกระหว่างสองเฟสอย่างชัดเจนการถ่ายเทแรงเป็นไปได้ยาก จึงทำให้ความเข็งแรงลดลงซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาข้างต้น แต่ในส่วนของ elongation at break นั้น(ภาพที่ 4.6b) ทั้ง MTPS และ PTPS ลดลงเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสทั้งสองเฟสต่ำถึงแม้ว่าMTPSจะเกิดการกราฟ MA บนสายโซ่โมเลกุลของแป้งแล้ว แต่ปฏิกิริยาที่จะยึดติดระหว่างเฟสน้อยขึ้นอาจเกิดจาก free radical ที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิแลคติกน้อยลง ส่วนPTPSนั้นเกิดจากการที่แป้งรวมตัวกันเองดังที่กล่าวข้างต้น เมื่อพิจารณาระบบที่เติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนการเบลนด์พบว่า TPS-M มีค่า tensile strength และ elongation at break ลดลงเมื่อเทียบกับ Phy และ TPS-P เนื่องจาก MA มีสมบัติการตัดสายโซ่ดังนั้นไม่เพียงจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังสามารถที่จะตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลกติกแอสิทด้วย และเมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้MA และ เปอร์ออกไซด์ร่วมกัน (TPS-MP และ MTPS-P)พบว่าสมบัติทางเชิงกลของ TPS-MP และ MTPS-P ดีขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ Phy และPTPS-P เนื่องจากการที่ใส่ MAทำให้โมเลกุลของแป้งเล็กลง การกระจายตัวของแป้งจึงดีขึ้นและการเติมเปอร์ออกไซด์ทำให้การยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้นด้วยโดยการเกิดปฏิกิริยาผ่าน free radical ในการศึกษาตอนที่ 2 แม้ว่าการเติม MA เป็นรีแอกทีพเพียงชนิดเดียวแล้วสัญฐานวิทยาของรีแอกทีพเบลนด์จะดีขึ้นแต่สมบัติทางเชิงกลยังคงไม่มีการปรับปรุงให้ดีขึ้น ดังนั้นจากการศึกษาในตอนที่ 4.2 นี้พบว่าระบบที่เหมาะสมที่สุดในการเติมรีแอคทีพเอเจนต์คือการใช้ทั้ง MA และ peroxide ร่วมกันซึ่งจะทำการเติมรีแอกทีพเอเจนต์ทั้งในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกหรือขั้นตอนการเบลนด์ก็ทำให้สมบัติทั้งทางเชิงกลและทางสัณฐานวิทยาดีขึ้นเช่นเดียวกัน

4.2.2 ศึกษาสมบัติการละลาย (Molau test)ของการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในระบบรีแอคทีพเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

ตารางที่ 4. 6 Molau test ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

Phy	
PTPS	TPS-P
MTPS	TPS-M

ตารางที่ 4. 7 Molau test ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและชิ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

Sample name	**Morpology**
PTPS-P	
MTPS-P	
TPS-MP	

ซึ่ง Molau test ใช้ศึกษาการเกิด interation ของพอลิเมอร์เบลนด์ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งจะใช้ตัวทำละลายที่เป็น good solvent ของพอลิเมอร์ตัวใดตัวหนึ่ง เมื่อพอลิเมอร์ดังกล่าวละลายในตัวทำละลายแล้ว และพอลิเมอร์อีกชนิดที่ไม่ละลายจะลอยที่ผิวของ solvent ส่วนพอลิเมอร์ที่เกิด interaction กันจะแขวนลอยอยู่ในสารละลายดังกล่าวซึ่ง มาทดสอบว่าเกิดการยึดติดกันระหว่างเฟส

หรือไม่ ก็คือสารละลายจะขาวขุ่น(สีน้ำนม) ซึ่งเป็นอนุภาคคอลลอยด์ลอยตัวในสารละลายจะทำให้เราสามารถระบุได้ว่าพอลิเมอร์สองชนิดน่าจะมี interaction ระหว่างเฟสที่ดี ในงานวิจัยนี้ได้ใช้คลอโรฟอร์มซึ่งเป็น good solvent ของ PLA และไม่ละลาย TPS จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 ซึ่งพบว่าในสารละลายที่ใส่ตัวอย่าง PHY และตัวอย่างที่ใช้เพียง reactive agent ชนิดเดียว ทั้งแบบขั้นตอนเดียว PTPS, TPS-P,MTPS และTPS-M และระบบการผสมแบบสองขั้นตอนที่ใช้เพียง peroxide (PTPS-P)จะเห็นว่าสารละลายค่อนข้างที่จะใสกว่าระบบการผสมแบบสองขั้นตอนที่ใช้ MA และ peroxide ร่วมกัน (TPS-MP และ MTPS-P)ซึ่งมีการแขวนลอยของอนุภาคในสารละลายจึงพบว่าสารละลายมีสีที่ขุ่นกว่าซึ่งบ่งบอกได้ว่าระบบที่ใช้ MA และ peroxide เป็นreactive agent ร่วมกันนั้นมีการยึดติดกันระหว่างเฟสของ PLA และ TPS ดีกว่า ระบบการผสมแบบใช้reactive agent เพียงชนิดเดียว ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาทางสันฐานวิทยาและสมบัติทางเชิงกลข้างต้น

4.3 ทำการศึกษารีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

ในการทดลองนี้ทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆที่สัดส่วนการผสมระหว่างพอลิแลคติกและเทอร์โมพลาสติกตั้งแต่ 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.8 ซึ่งระบบการเติมรีแอคทีพเอเจนต์จะใช้ระบบที่มีการใช้ MAและperoxide ร่วมกันซึ่งเป็นระบบที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาในตอนที่ 4.2 ซึ่งในการทดลองจะทำการเปรียบเทียบขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์โดยจะทำการเปรียบเทียบระหว่างการเติมในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและขั้นตอนการเบลนด์ และจะใช้ปริมาณ MA และperoxideที่ 0.1 phrและ 0.1 phr ตามลำดับซึ่งเป็นปริมาณที่เหมาะสมจากการทดลองตอนที่ 4.1 โดยแต่ละตัวอย่างจะแสดงดังตารางที่ 4.8 ซึ่ง Phy คือระบบเบลนด์ที่ไม่มีการเติมรีแอคทีพเบลนด์ TPS-MP เป็นระบบที่เติมรีแอคทีพเบลนด์ทั้งสองชนิดในขั้นตอนการเบลนด์ MTPS-P เป็นระบบที่เติม MA ในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและเติม peroxide ในขั้นตอนการเบล์นและ PTPS-Pเป็นระบบที่เติม peroxide ทั้งสองขั้นตอน

ตารางที่ 4. 8 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

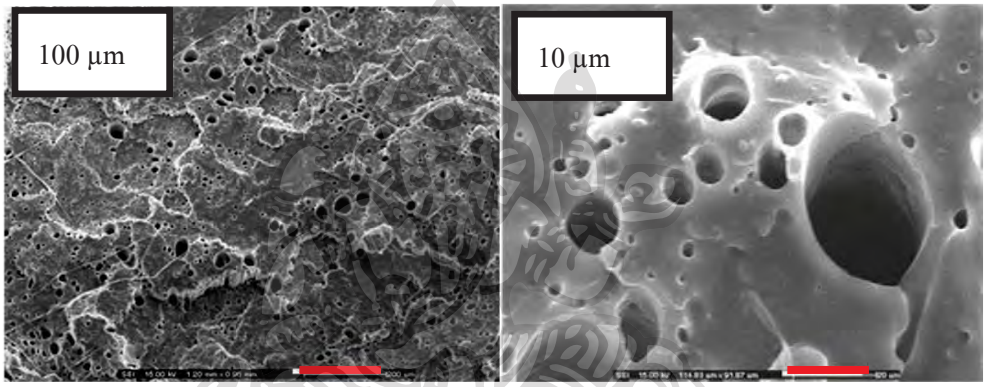
material	**MS**			**PLA/acetylated TPS**	
	Glycerol (%)	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**	**MA (phr)**	**Peroxide (phr)**
Phy	30	-	-	-	-
TPS-MP	30	-	-	0.1	0.1
MTPS-P	30	0.1	-	-	0.1
PTPS-P	30	-	0.1	-	0.1

4.3.1ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยารีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

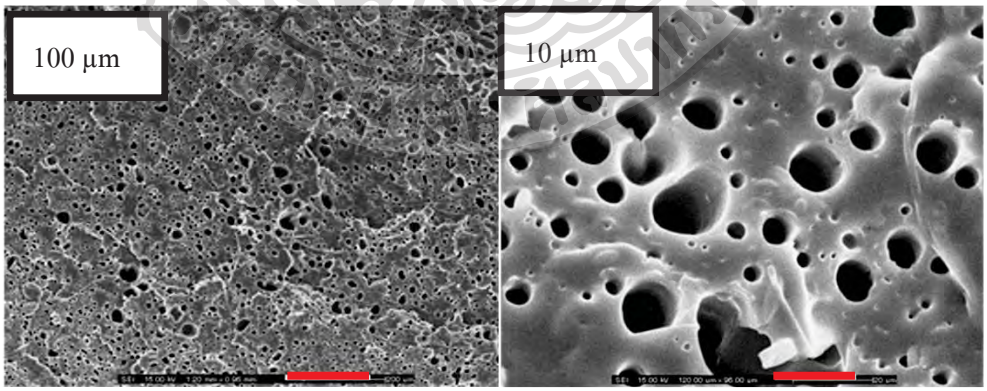
จากการศึกษาด้วย SEM ดังภาพที่ 4.7พบว่าสันฐานวิทยาของระบบที่มีการเติม MA และ peroxide (TPS-MP และ MTPS-P) ในการเบลนด์ระหว่าง พอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพียงปริมาณเล็กน้อย ทำให้อนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและมีการปรับปรุงการยึดเหนี่ยว

ระหว่างเฟสซึ่งจะส่งผลให้การการกระจายตัวของแป้งในเฟสของพอลิแลคติกแอสิทดีขึ้น และอนุภาคของแป้งที่กระจายตัวนั้นมีความสม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ได้มีการใช้รีแอคทีพเอเจนต์ (Phy)ซึ่งสอดคล้องกับผลในตอนที่ 4.2 เป็นผลมาจากการที่ MA กราฟบนโมเลกุลของแป้ง และนอกจากนั้นยังเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งไปพร้อมกันซึ่งยืนยันด้วยผลการทดลองตอนที่ 1ที่ค่าทอร์คลดลง 50% เมื่อเติม MA เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งในทุกๆอัตราส่วนมีลักษณะเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้เพียงเปอร์ออกไซด์ (PTPS) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยานั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับ Phy ซึ่งขนาดอนุภาคแป้งนั้นมีขนาด 5-40μm และแป้งมักจะรวมกลุ่มกันมากกว่ากระจายตัวในเฟสพอลิแลคติกแอสิท

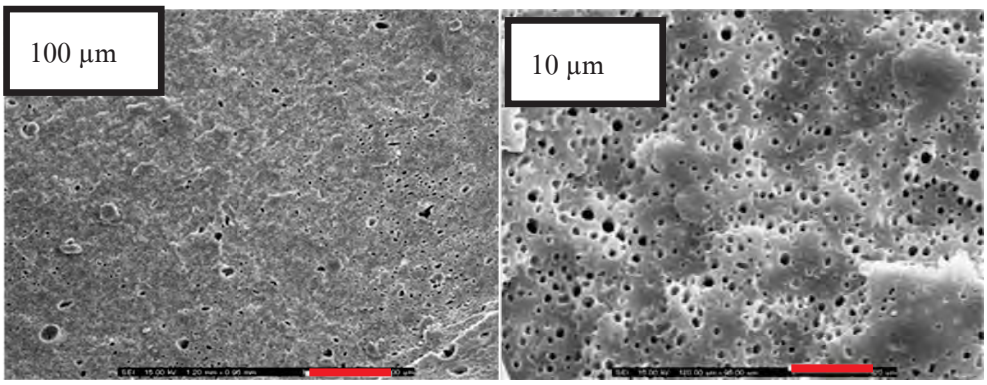
สำนักหอสมุดกลาง



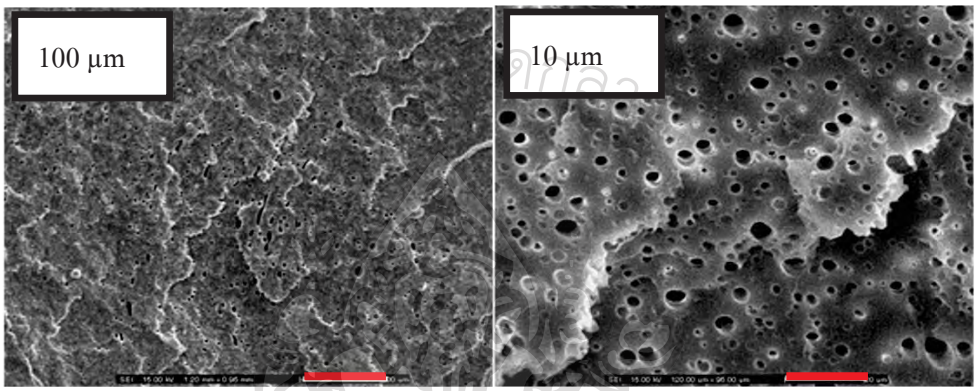
(a)



(b)



(c)



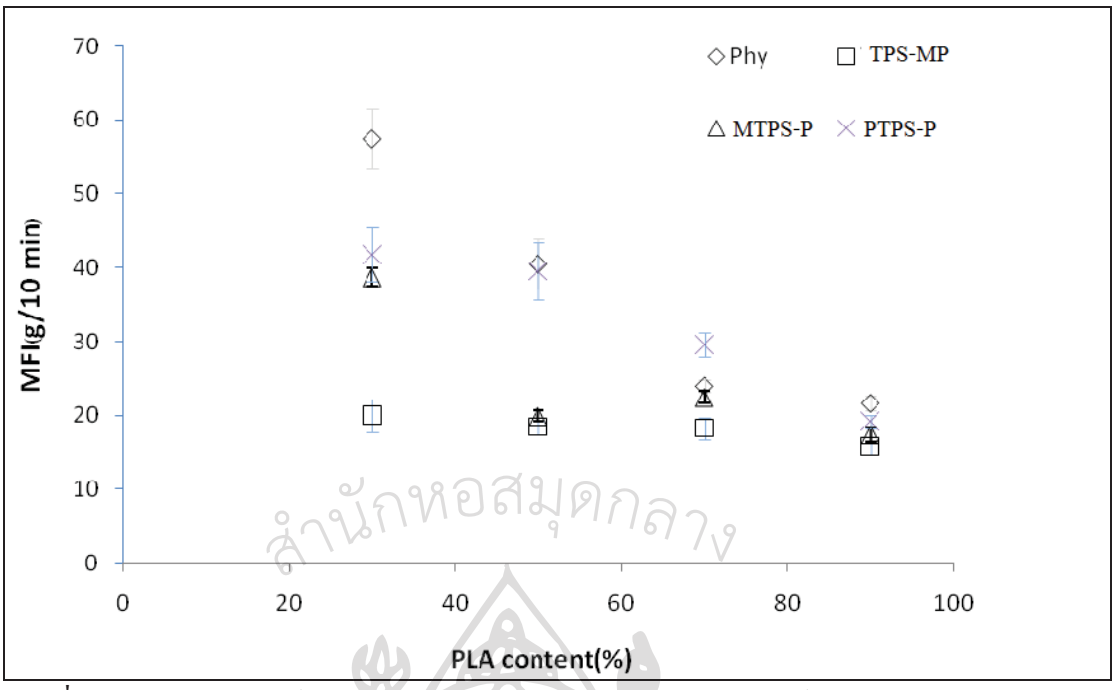
(d)

ภาพที่ 4. 7 ภาพถ่าย SEM ของ Extrudate ของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่อง twin-screws extruder (a)Phy, (b)PTPS-P,(c)MTPS-P และ(d)TPS-MP

4.3.2 ศึกษาสมบัติทางรีออรอยี (rheology)รีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

ทำการศึกษาโดยใช้เครื่องทดสอบดรรชนีการไหลของพลาสติก (Melt flow indexในภาพที่ 4.8) ใช้ทดสอบดรรชนีการไหลขณะหลอมของพอลิเมอร์ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิและแรงกดที่กำหนดโดยมาตรฐาน ASTM D1238 ใช้อุณหภูมิ 190 ^{o}C ภายใต้น้ำหนักกด 2.16 กก. พบว่าเมื่อปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้นจะพบว่าความหนืดของแต่ละระบบเริ่มเปลี่ยนแปลงไปซึ่งบ่งบอกว่า reactive agent ที่ใส่ลงไปนั้นน่าจะส่งผลต่อTPSมากกว่าเฟสของ PLA โดยเริ่มพิจารณาที่ PLA 90 %แล้วพบค่า MFIของแต่ละระบบนั้นไม่ได้มีความแตกต่างกัน เนื่อง MA และ peroxideนั้นไม่ได้มีผลต่อการตัดสายโซ่ของโมเลกุล ของPLA ซึ่งสอดคล้องกับผลตอนที่ 4.1 จากการศึกษาข้างตัน

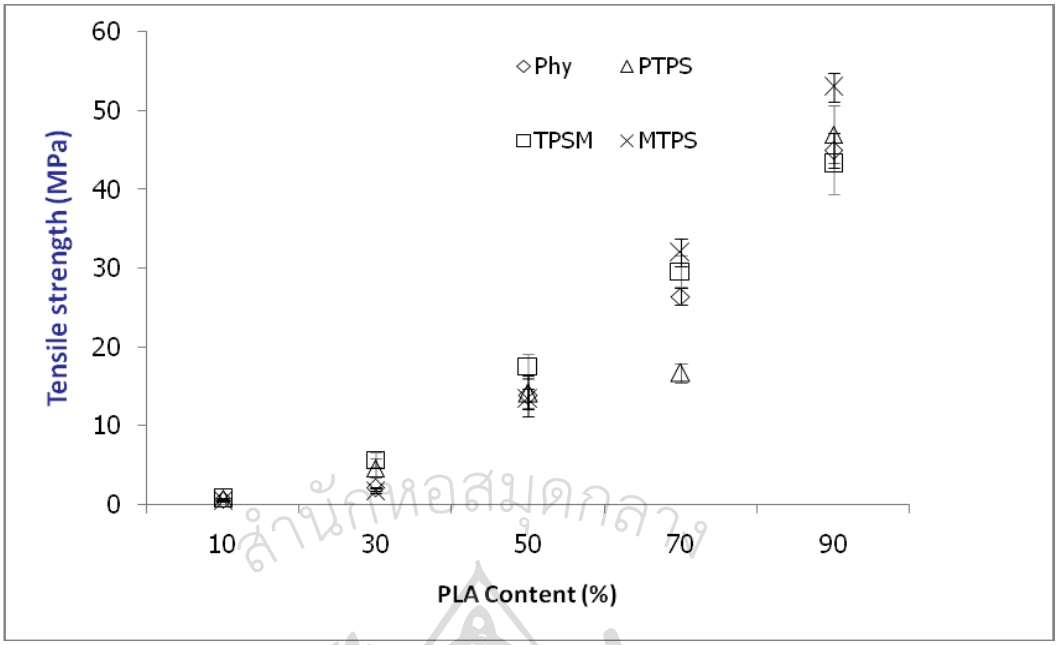
พบว่าระบการผสมดังกล่าวนี้จะมีการแข็งขันกันระหว่างเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้เรดิคัล PLAมากขึ้นเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คืออาจจะเกิดการเชื่อมโยง (Crosslinking) ส่วน MA ที่เติมลงไปจะเกิดการกราฟโมเลกุลบนแป้ง พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ (tranesterificatio)และ ไฮโดรไลซิสเนื่องจากความชื้นที่เกิดขึ้นในกระบวนการซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณของ TPS เพิ่มมากขึ้นตั้งแต่ 30% พบว่า Phyซึ่งเป็นระบบที่ไม่มีการเติมรีแอคทีพเอนเจนใดๆเลยนั้นค่า MFIเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับทั้งสามระบบ จะเห็นว่าอาจมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือโซ่โมเลกุลของแป้งจะเกิด Chain scission ผ่าน กระบวนการไฮโดรไลซิสเนื่องจากแป้งมีสมบัติดูดความชื้นจึงอาจเกิดความชื้นในระบบส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงอย่างรวดเร็ว จะเห็นได้จากค่าดรรชนีการไหลของพอลิเมอร์ของ Phy ที่เพิ่มขึ้นและเมื่อพิจารณาระบบที่เติม reactive agent พบว่า TPS-MP และMTPS-P ที่มีการการใช้ MA ร่วมกับเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้ขนาดอนุภาค TPS ลดลงเล็กน้อยและกระจาย ตัวในเฟส PLA ดีขึ้นเนื่องจาก MA ที่กราฟบน TPSจะเข้าร่วมกับเรดิคัล PLA ซึ่งทำให้การยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากสัญฐานวิทยาข้างตัน จึงส่งผลให้ค่า MFI ของทั้งสองสูตรไม่มีค่าเปลี่ยนแปลง แม้จะเกิด Chain scission ร่วมด้วย แต่เมื่อพิจารณา PTPS-P แม้ว่าจะเกิดเรดิคัลของ PLA จึงเกิดการเชื่อมโยงซึ่งมักจะชอบเข้ารวมกันกับ PLA กันเอง มากกว่า จึงเห็นการแยกเฟสกันอย่างชัดเจนจึงเห็นว่าอนุภาค TPS ที่มีขนาดใหญ่กระจายอยู่บน PLAซึ่งยังส่งให้ความหนืดของการผสมลดลงอีกด้วย ซึ่งจะเห็นได้จากค่าดรรชนีการไหลที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับระที่มีการใช้reactive agent (TPS-MP และMTPS-P)ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทางสัณฐานวิทยา



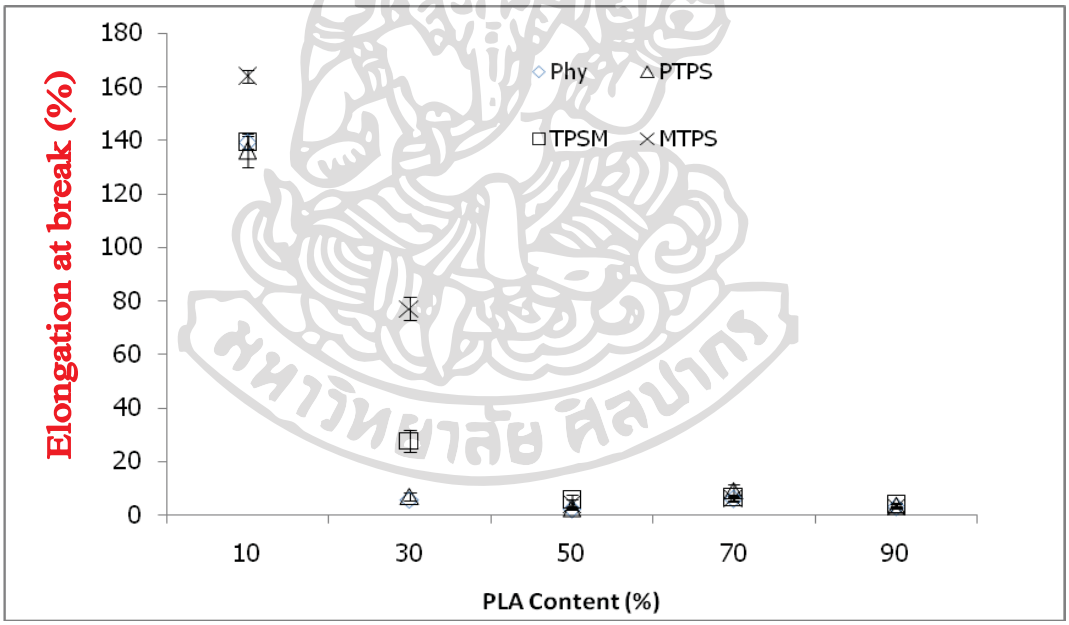
ภาพที่ 4. 8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีการไหลของรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

4.3.3ศึกษาสมบัติทางเชิงกลรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลดังภาพที่ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณพอลิแลคติกแอสิทเพิ่มขึ้นค่า tensile strength จะสูงขึ้นซึ่งในทุกตัวอย่างมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน เนื่องมาจากพอลิแลคติกแอสิทนั้นมีลักษณะแข็งเปราะเมื่อมีปริมาณมากขึ้นจึงมีความแข็งมากขึ้น แต่เมื่อปริมาณของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้นซึ่งมีลักษณะเหนียวและนิ่มค่า tensile strengthจึงต่ำลง และยังส่งผลให้ค่า%elongation at break สูงขึ้นด้วย นอกจากนั้นยังพบว่าในระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ลงไปทั้งสองชนิด (TPS-MP และMTPS-P) ค่า tensile strength มีค่าสูงขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งใน MTPS-P ที่ปริมาณพอลิแลคติกมากกว่า 50 %wt น่าเป็นผลเนื่องมาจาก MA เข้าปรับปรุงเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้เป็นมาลิเอทสตาร์ช นอกจากนี้ยังตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งซึ่งยืนยันได้จากการทดลองตอนที่ 4.1 เช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นผลทำให้อนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและกระจายตัวได้ดีในเฟสของพอลิแลคติกแอสิท จึงส่งผลทำให้%elongation at breakของ MTPS-P สูงขึ้นด้วย



(a)



(b)

ภาพที่ 4. 9 แสดงความสัมพันธ์ของสมัติทางเชิงกลรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder (a)tensile strength และ(b)%elongation at break

4.3.4 สมบัติทางความร้อนรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อน ของ PLA ผสมกับ TPS ทั้ง physical blend และ reactive blend พบว่าค่า melt temperature (T_m) ,glass transition temperature (T_g)และ crystallization temperature (T_c) ของ PLA ไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมอย่างชัดเจน (ซึ่งไม่ได้แสดงผล) แต่เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกดังตารางที่4.9 จะพบว่าเมื่อมีปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้น % crytallinity จะสูงขึ้น อาจเป็นผลมาจาก TPS ทำหน้าที่เป็น nucleating agent จะช่วยให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น และนอกจากนี้อาจเป็นผลมาจาก glycerol ที่เหลือทำให้สายโซ่ PLAเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ก็ส่งผลต่อการตกผลึกเช่นกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกจึงพบว่าเมื่อมีการผสมกับแป้งปริมาณผลึกของทั้ง ระบบการผสมแบบ physical blend และ reactive blend พบว่ามีปริมาณมากขึ้น แต่ผลการเพิ่มปริมาณแป้งสูงขึ้นมากกว่า 50%โดยน้ำหนักในระบบผสมจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของ PLA เช่นกันซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณผลึกจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง อาจจะเป็นผลมาจากการที่โมเลกุลของแป้งขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA

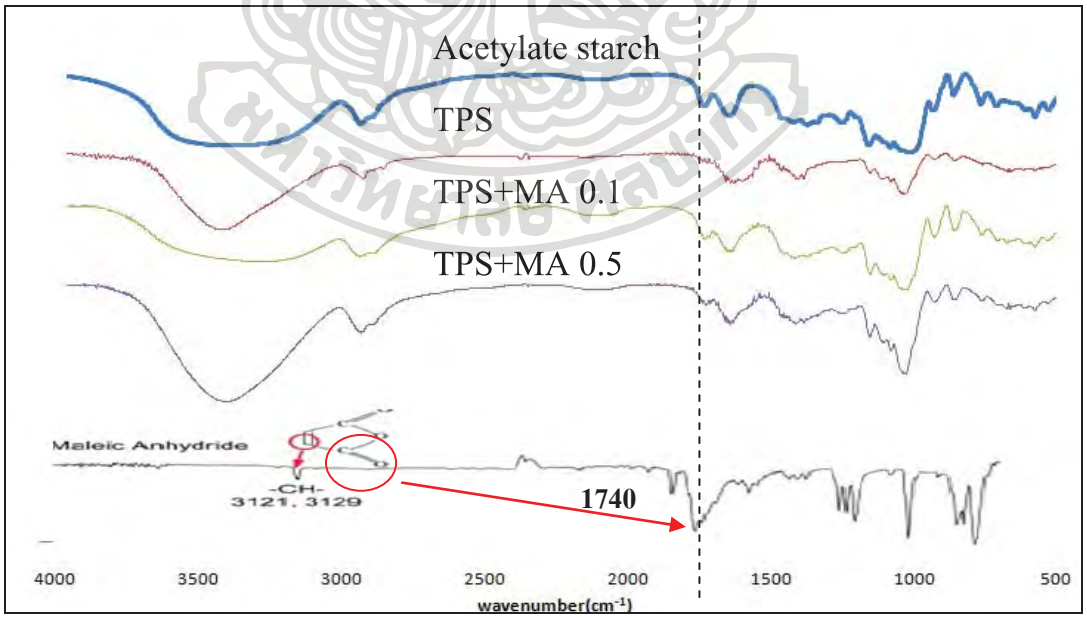
ตารางที่ 4. 9 สมบัติทางความร้อนรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder (1 STheat)

sample	%crytallinity
PLA	29.41
PHY 10/90	37.82
PHY 30/70	53.21
PHY 50/50	43.53
PHY 70/30	45.01
PHY 90/10	42.74
MTPS-P 10/90	27.56
MTPS-P 30/70	35.33
MTPS-P 50/50	42.65
MTPS-P 70/30	42.11
MTPS-P 90/10	43.79
PTPS-P 10/90	14.42
PTPS-P 30/70	34.76
PTPS-P 50/50	43.42
PTPS-P 70/30	12.42
PTPS-P 90/10	37.38
TPS-MP 10/90	37.18
TPS-MP 30/70	29.52
TPS-MP 50/50	45.85
TPS-MP 70/30	42.28
TPS-MP 90/10	41.45

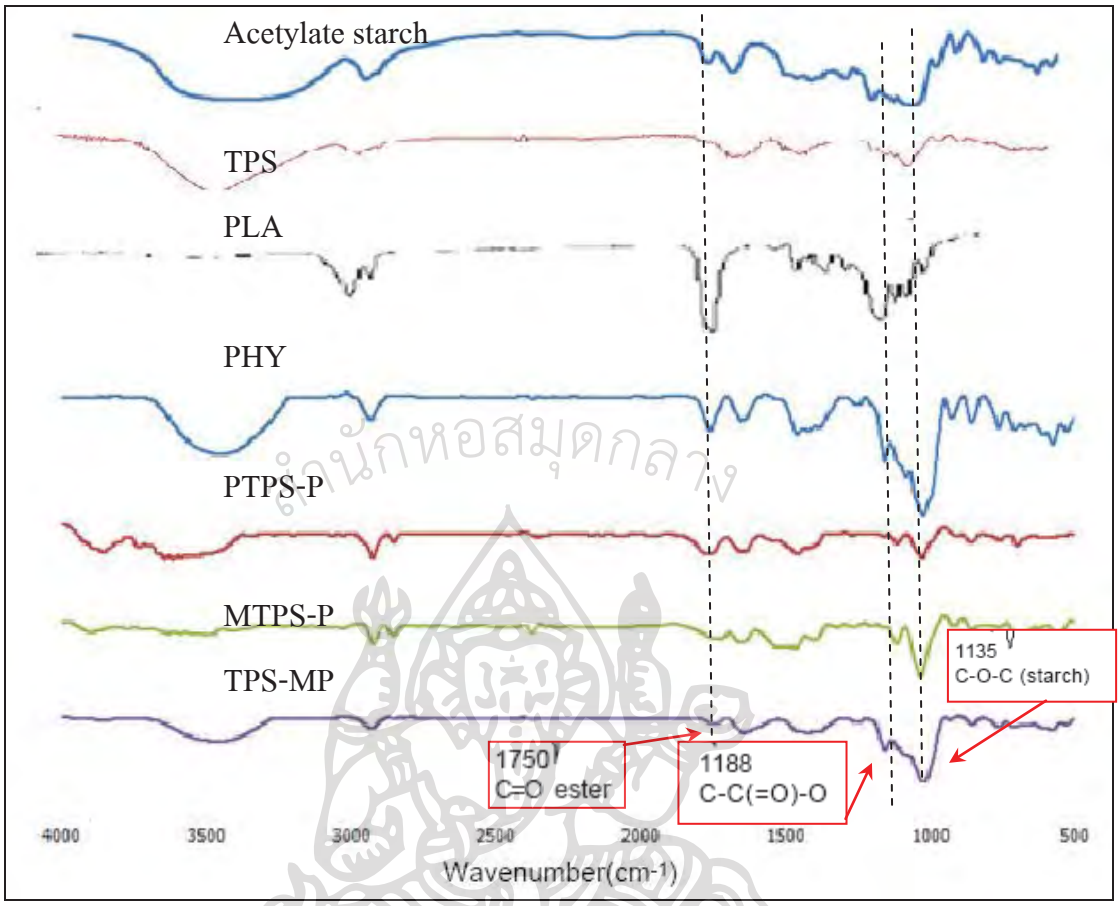
สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

4.3.5 พิสูจน์เอกลักษณ์เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกปรับปรุงด้วย MA

จากการศึกษาสเปคตรัมของFTIR ของรีแอคทีพเบลนด์พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างเด่นชัด ระหว่างสเปกตรัม FTIR ของผสมที่มีปริมาณแป้งที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนที่มีพอลิแลคติก 70%wt ดังรูปที่พบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของแป้งของคือ OH-(3300 ~ 3900 cm^{-1}), CH (2927 cm^{-1}), OHที่เกิดจากความชื้น (1641 cm^{-1}),C-O-C (1135 cm^{-1}) และ C-H stretching (1250 ~ 900 cm^{-1}) สเปกตรัมของ PLA แสดงให้เห็น strong C=O ที่ cm^{-1} ซึ่งเกิดตำแหน่งใกล้เคียงกับ C=O stretching ของ MA 1740 cm^{-1} จึงเป็นไปได้ยากที่จะสามารถยืนยันการเกิดรีแอคชั่นระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับMA ดังภาพที่ 4.11 ดังนั้นจึงทำการพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง MA กับ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพื่ออธิบายการเกิดรีแอชั่นระหว่างเฟส และเพื่อยืนยันการกราฟของ MA บนเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชดังภาพที่ 4.10 ซึ่งพบว่าสเปกตรัม FT-IR ของacetylate starch จะพบเอกลักษณ์ของ C=O (1740 cm^{-1})แต่เมื่อทำการเติม glycerolในการเตรียมจะพบว่าพีคดังกล่าวไม่ปรากฏอาจเป็นผลมาจาก glycerol ที่ใส่ในการเตรียม TPS ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์กับหมู่เอสเทอร์ของ acetylate starch เมื่อพิจารณาระบบที่มีการเติม MAลงไปพบว่าจะปรากฏพีค ที่ 1720 และ 1760 cm^{-1}ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของMAดังนั้นจึงบอกถึงปฏิกิริยาของMAกับแป้ง[23, 33] ซึ่งยืนยันได้ว่า MA เกิดการกราฟจริงบนสานโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และสอดคล้องกับผลของสัณฐานวิทยาและสมบัติทางเชิงกล



ภาพที่ 4. 10 แสดงเสปตรัม FTIR ของ TPS ปรับปรุงด้วย MA



ภาพที่ 4. 11 แสดงเสปตรัม FTIR ของรีแอคทีพเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้พบว่าการเติมรีแอคทีพเอเจนต์คือ MA และเปอร์ออกไซด์ เพียงเล็กน้อย ซึ่งเพียง 0.1 phr ก็เพียงพอที่จะปรับปรุงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และข้อจำกัดของปริมาณของ MA ที่ใช้ไม่ควรที่จะเกิน 1 phr เพราะจะส่งผลต่อการสลายตัว TPS ระบบที่มีการเติม MA ในขั้นตอนการเตรียมแป้งก่อนที่จะนำมาเบลด์น(MTPS-P) หรือในระบบที่เติม MA ในขั้นตอนการเบลนด์นั้น(TPS-MP)พบว่าทำให้อนุภาคของแป้งและการกระจายตัวของแป้งดีขึ้น และในระบบที่มีการใช้ทั้ง peroxide และ MA ร่วมกันก็เช่นเดียวกัน แต่ความสม่ำเสมอของอนุภาคแป้งจะดีกว่าระบบที่ใช้เพียง MA แต่ระบบในการเติม peroxide เพียงอย่างเดียวไม่มีผลต่อการปรับปรุงสมบัติของระบบเบลด์น ส่วนสมบัติทางเชิงกลพบว่าระบบที่มีการใช้peroxide และ MA ร่วมกันนั้นจะมีสมบัติทางเชิงกลดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend และระบบที่ใช้เพียง MA หรือ peroxide เพียงชนิดเดียว เมื่อทำการเปรียบเทียบกับระบบการผสมขั้นตอนเดียว(TPS-MP) และระบบสองขั้นตอน(MTPS-P) โดยใช้ปริมาณ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr ร่วมกันพบว่าทั้งสองระบบนั้นจะปรับปรุงลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend ซึ่งในแต่ละอัตราส่วนมีแนวโน้วเช่นเดียวกันคือเมื่อใช้ระบบ reactive blend จะช่วยปรับปรุงสมบัติทางสัณฐานวิทยา และจากการศึกษาสมบัติทางเชิงกลพบว่าอัตราส่วนระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งในระบบการผสมทั้งแบบ physical blend และ reactive blend ที่ใช้ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr เมื่อปริมาณของ TPS สูงขึ้นจะพบว่าพอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมทางเชิงกลจากวัสดุแบบแข็งเปราะเป็นวัสดุที่มีอ่อนนิ่มเพิ่มขึ้น แต่ระบบ reactive blend ที่ใช้ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr จะมีสมบัติทางเชิงกลที่ดีกว่าทั้งtensile strength และ elongration เมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend และ PTPS-P ส่วนสมบัติทางความร้อนพบว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติดังกล่าวระหว่าง physical blend และ reactive blend ที่ปริมาณอัตราส่วนต่างมีความแตกต่างกันไม่เด่นชัด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ pure PLA พบว่า melt temperature (T_m) ,glass transition temperature (T_g)และ crystallization temperature (T_c) มีค่าต่ำลง และปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการปริมาณTPSสูงขึ้น และปริมาณของผลึกสูงที่สุดเมื่อ TPS 50%โดยน้ำหนักและจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณมากว่า 50%

ข้อเสนอแนะในงานวิจัย จะเห็นแล้วว่า reactive agent ที่ใช้ และความชื้นในระบบค่อนข้างที่จะมีผลต่อ TPS มาก ดังนั้นการผสม หรือการขึ้นรูปต่างๆควรที่จะนำไปผ่านกระบวนการการอบเพื่อไล่ความชื้นของสารเคมี และสารตัวอย่างที่จะนำมาใช้ และนอกจากนี้ เมื่อมีการใช่ reactive agent ร่วมด้วยแล้วจะส่งผลทำให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้มากขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของตัวอย่างแย่ลงได้

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

บรรณานุกรม

[1]Bioplastics, European. (2010). **Market development**. Accessed 1 http://en.european-bioplastics.org/market/market-development/

[2]Fao, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2010). Accessed December http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx

[3]Denise, Carlson, Li, Nie, Ramani, Narayan and Philippe, Dubois. (1999). "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion." **Journal of Applied Polymer Science** 72, 4(477-485.

[4]Machado, A. V., Covas, J. A. and Van Duin, M. (2001). "Effect of polyolefin structrure on maleic anhydride grafting." **Polymer** 42, 8(3649-3655.

[5]Lim, L. T., Auras, R. and Rubino, M. (2008). "Processing technologies for poly(lactic acid)." **Progress in Polymer Science** 33, 8(820-852.

[6]L. Wang, W. Ma, Gross, R. A. and Mccarthy*, S. P. (1998). "Reactive compatibilization of biodegradable blends
of poly(lactic acid) and poly(Caprolactone)." **Polymer Degradation and Stability** 59, 161-168.

[7]Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M. E. and Srebrenkoska, V. (2008). "Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)/Rice Hulls Based Biodegradable Composites." **Journal of Polymer Engineering** 28, 6-7(Aug-Oct): 369-384.

[8]Chi, Hui, Xu, Kun, Wu, Xiuli, Chen, Qiang, Xue, Donghua, Song, Chunlei, Zhang, Wende and Wang, Pixin. (2008). "Effect of acetylation on the properties of corn starch." **Food Chemistry** 106, 3(923-928.

[9]Singh, Jaspreet, Kaur, Lovedeep and Singh, Narpinder. (2004). "Effect of Acetylation on Some Properties of Corn and Potato Starches." **Starch - Stärke** 56, 12(586-601.

[10]Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R. and Dubois, P. (2008). "Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion." **Carbohydrate Polymers** 74, 2(Oct 16): 159-169.

[11]Bertram, J. P., Saluja, S. S., Mckain, J. and Lavik, E. B. (2009). "Sustained delivery of timolol maleate from poly(lactic-co-glycolic acid)/poly(lactic acid) microspheres for over 3 months." **J Microencapsul** 26, 1(Feb): 18-26.

[12]Institute for Prospective Technological Studies (Ipts), Eur 20515en. (2002). "Clean technologies in the materials Current and future environmental performance of material technologies. European Commission"

[13]Plastics, Environment Australia Biodegradable. (2002). **Development and Environment Impact**. Accessed February 14 http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/index.html

[14]กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ. (2551). "แผนที่นำทางแห่งชาติ การพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ."

[15], Environment Australia Biodegradable Plastics (2002,). **Development and Environment Impact**. Accessed 24 February http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/index.html

[16]ลี้จากภัย, ดร.ธนาวดี. (2549). "พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม." ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

[17]E.V, European Bioplastics. (2011). Accessed http://www.european-bioplastics.org

[18]Biodegradable Plastics, Market Development in Europe. **Biodegradable Materials and Natural Fiber Composites in Agriculture and Horticulture**. Accessed www.ktbl.de

[19]Eur22103en. "Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe."

[20]กล้าณรงค์ ศรีรอต , เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ. (2543). เทคโนโลยีของแป้ง. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

[21]รังรอง ยกส้าน, น้ำฝน ลำดับวงศ์, อำพร เสน่ห์ และ ขนิษฐา วัชราภรณ์. พลาสติกชีวฐานจากพืชเศรษฐกิจไทย. Accessed February 24 http://www.rdi.ku.ac.th/kasetresearch52/03-foods/rungrong/food_00.html

[22]Zhang, Jian-Feng and Sun, Xiuzhi. (2004). "Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride." **Biomacromolecules** 5, 4(2012/02/23): 1446-1451.

[23]Jang, Woo Yeul, Shin, Boo Young, Lee, Tae Jin and Narayan, And Ramani. (2007). "Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends." **J. Ind. Eng. Chem.** 13, February 7): 457-464.

[24]Huneault, Michel A. and Li, Hongbo. (2007). "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends." **Polymer** 48, 1(270-280.

[25]Wang, Ning, Yu, Jiugao, Chang, Peter R. and Ma, Xiaofei. (2008). "Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends." **Carbohydrate Polymers** 71, 1(109-118.

[26]Ganjyal, G. M., Weber, R. and Hanna, M. A. (2007). "Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams." **Bioresour Technol** 98, 16(Nov): 3176-9.

[27]Wang, N., Yu, J. G. and Ma, X. F. (2007). "Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion." **Polymer International** 56, 11(Nov): 1440-1447.

[28]Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L. and Gianfreda, L. (2008). "Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions." **Polymer Degradation and Stability** 93, 1(147-157.

[29]Huang, Mingfu, Yu, Jiugao and Ma, Xiaofei. (2005). "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch." **Polymer Degradation and Stability** 90, 3(501-507.

[30]Rodriguez-Gonzalez, F. J., Virgilio, N., Ramsay, B. A. and Favis, B. D. (2003). "Influence of melt drawing on the morphology of one- and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends." **Advances in Polymer Technology** 22, 4(297-305.

[31]Ma, X. F., Yu, J. G. and Wan, J. J. (2006). "Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch." **Carbohydrate Polymers** 64, 2(267-273.

[32]Carvalho, A. J. F., Zambon, M. D., Curvelo, A. A. S. and Gandini, A. (2003). "Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content." **Polymer Degradation and Stability** 79, 1(133-138.

[33]Sodhi, Navdeep Singh and Singh, Narpinder. (2005). "Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars." **Journal of Food Engineering** 70, 1(117-127.

[34]Plackett, David. (2004). "Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites." **Journal of Polymers and the Environment** 12, 30(July): 131-138.

[35]Leadprathom, J., Pinsurong,N. , Khankrua,R. ,Saedan, M. ,Suttiruengwong,S. (2009). "Change in Physical Property of Poly(lactic acid) Caused by an Addition of a Small Amount of Maleic Anhydride: Flow Characteristics and Molecular Weight." **7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium** 17-20 Nov. 2009):

[36]Jirawat Leadprathom , Supakij Suttiruengwong, Poonsub Threepopnatkul, and Manus Seadan. . (2010). "Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Reactive Blend." **Journal of Metals, Materials and Minerals** 20, 3(87-90.

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

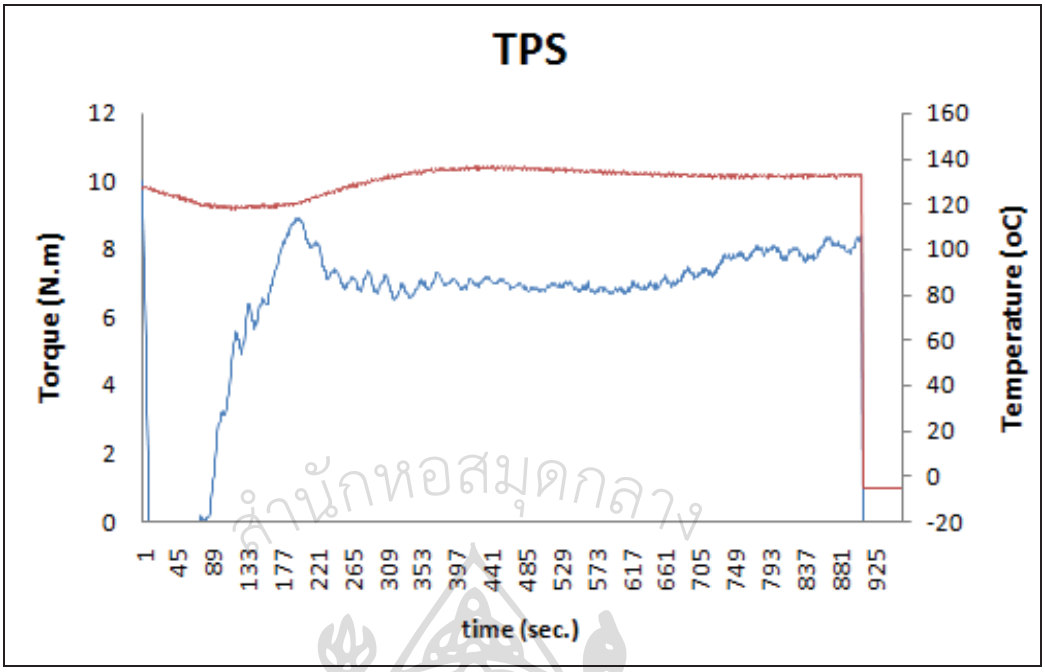
สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก

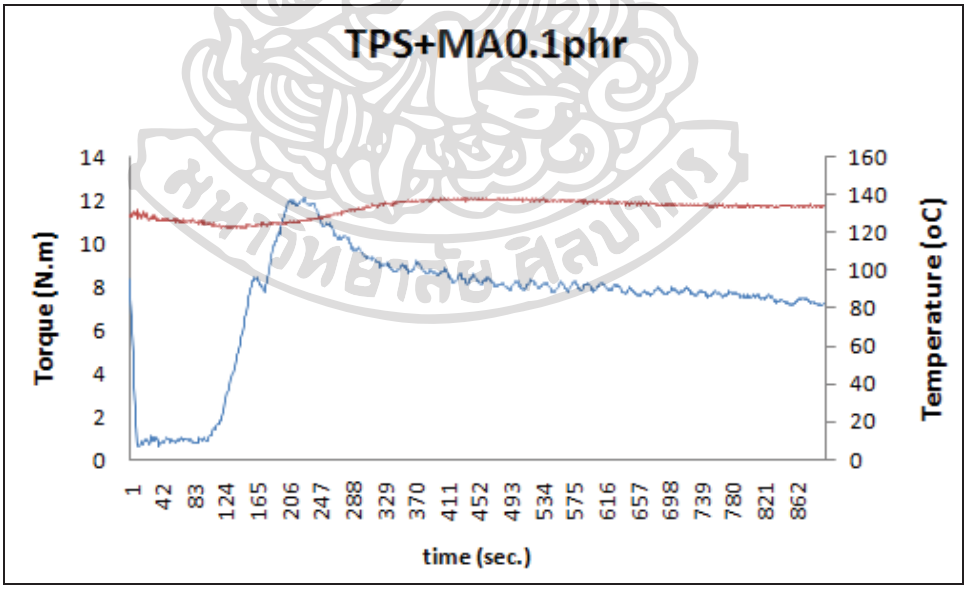
สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ก

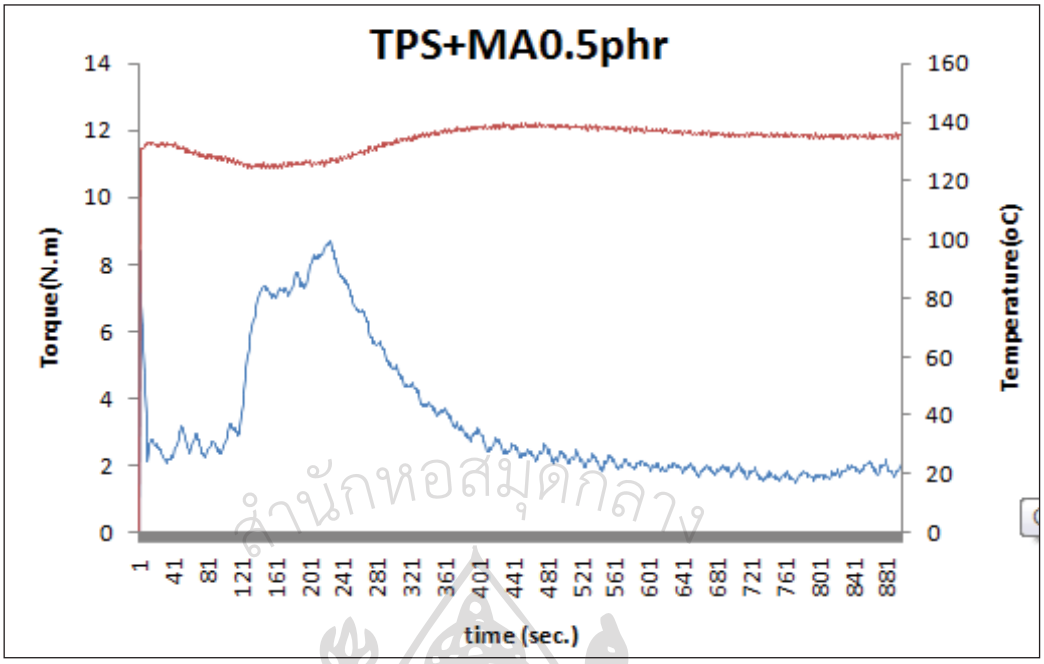
ค่า Toque ของสารตัวอย่าง



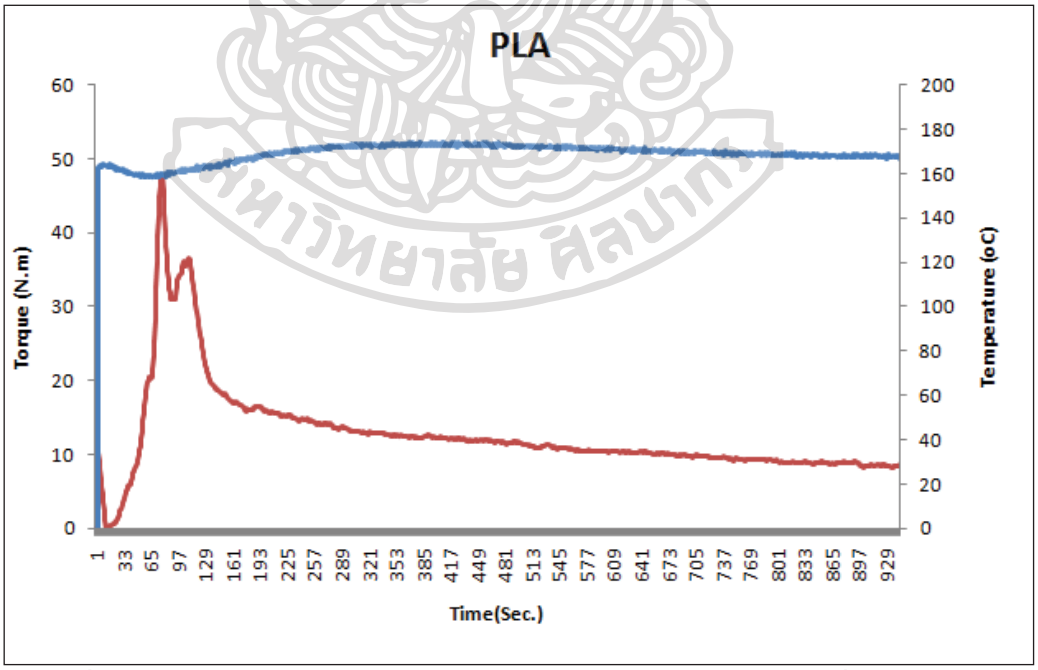
ภาพที่ ก.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช



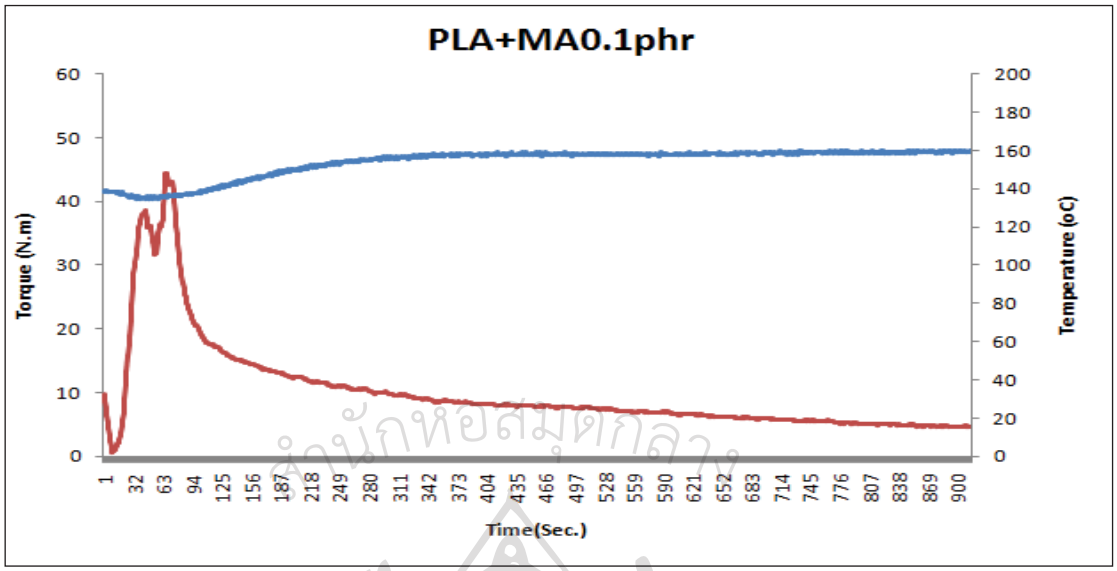
ภาพที่ ก.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเมื่อเติมMA 0.1 phr



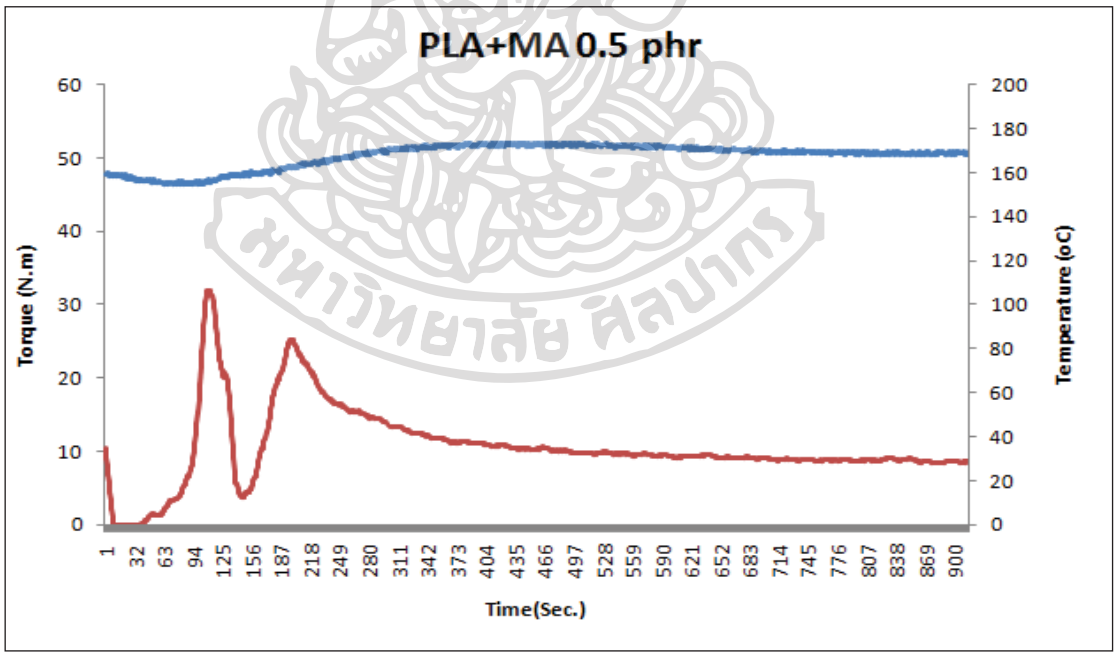
ภาพที่ ก.**3** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเมื่อเติมMA 0.5 phr



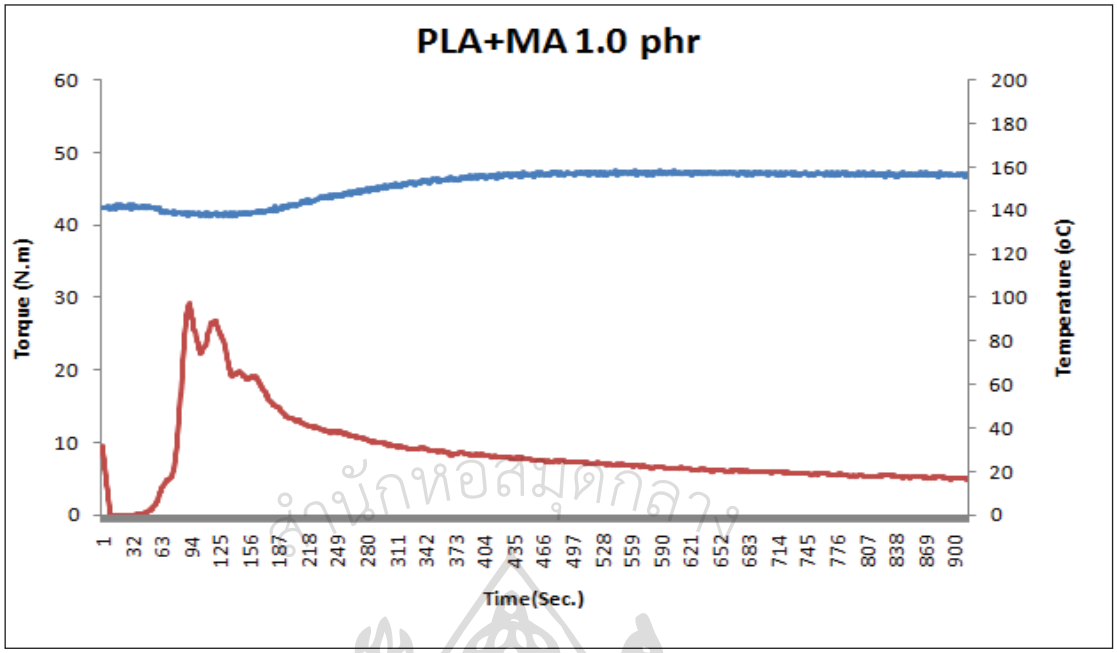
ภาพที่ ก.**4** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA



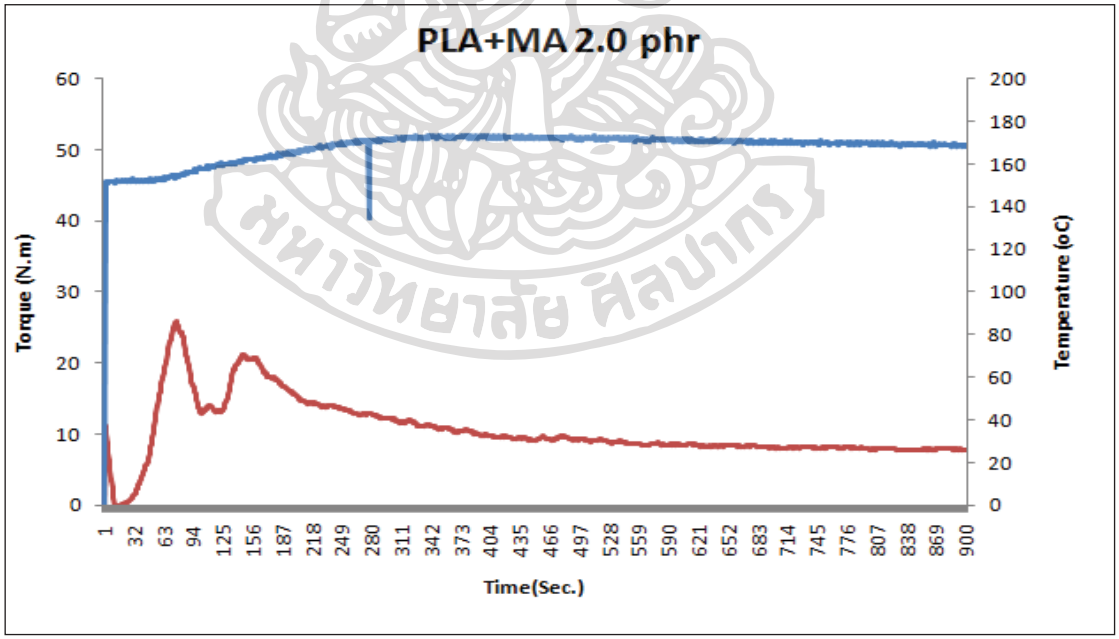
ภาพที่ ก.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.1 phr



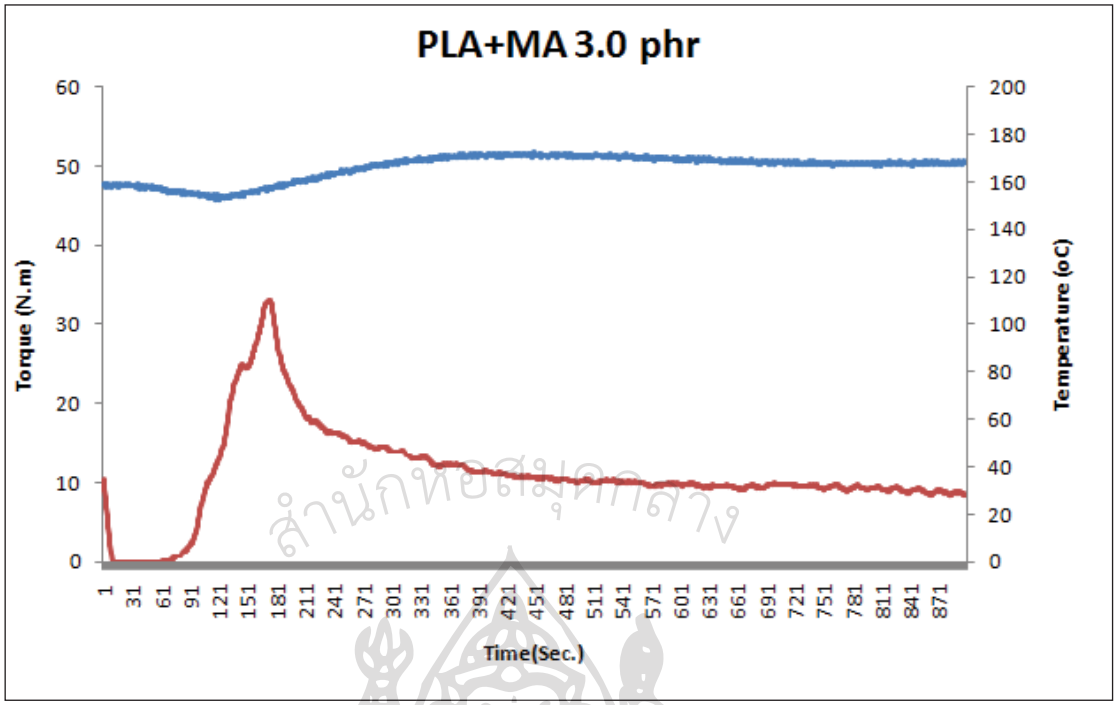
ภาพที่ ก.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.5 phr



ภาพที่ ก.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 1.0 phr



ภาพที่ ก.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 2.0 phr

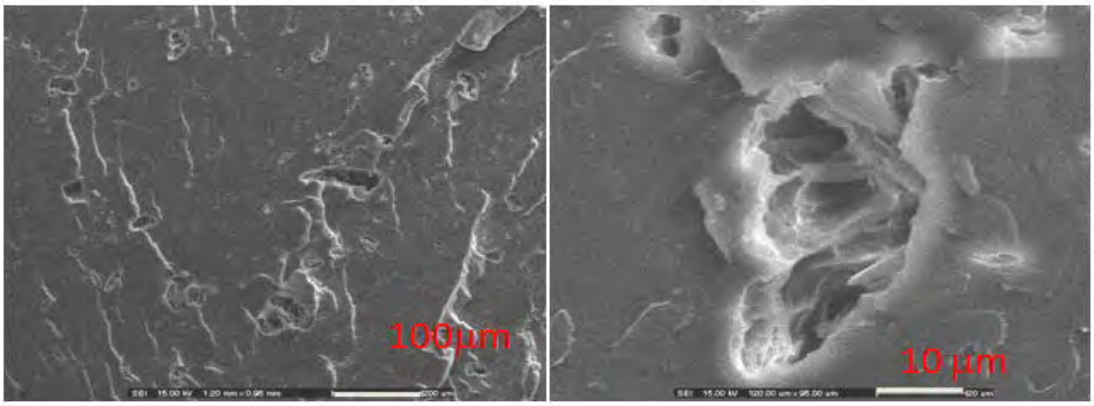


ภาพที่ ก.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 3.0 phr

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

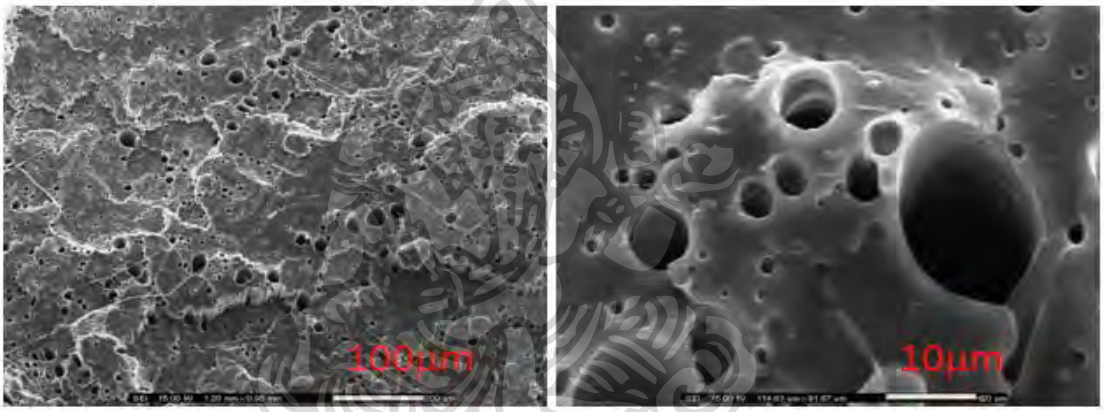
ภาคผนวก ข

ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของสารตัวอย่าง

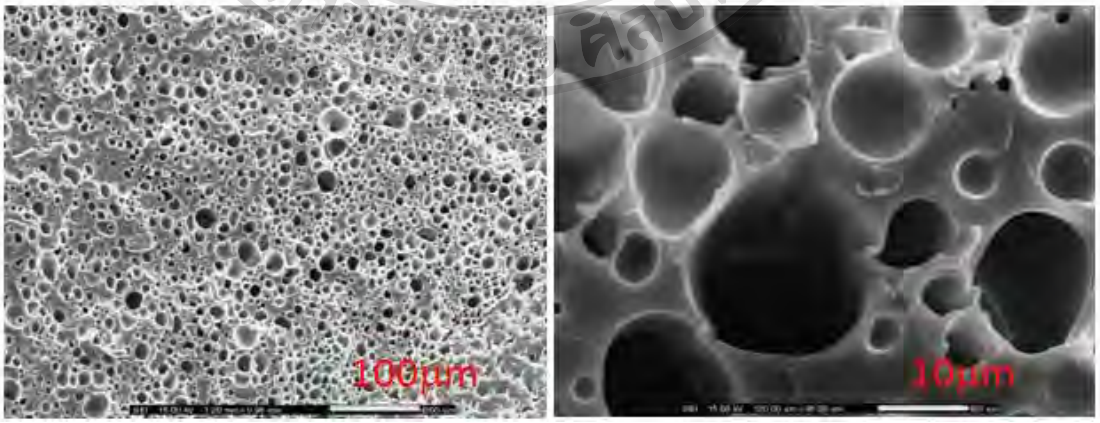


สำนักหอสมุดกลาง

90:10

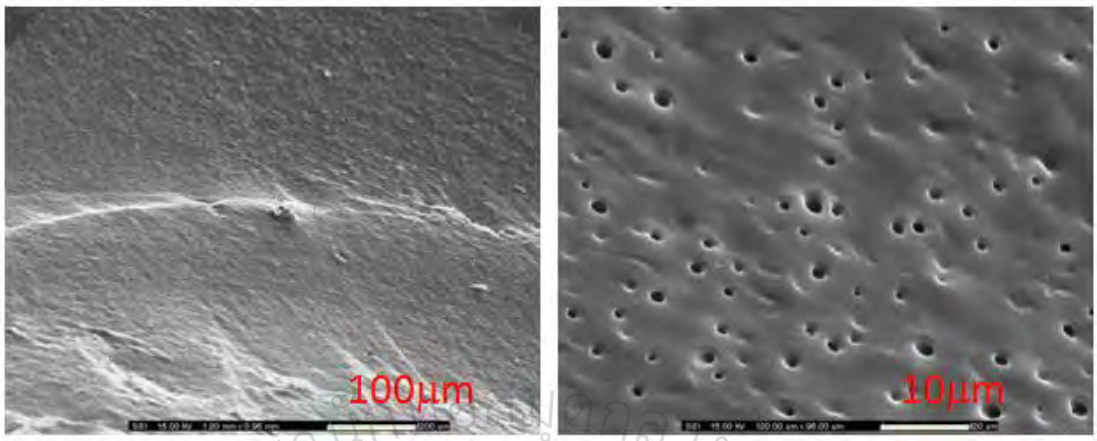


70:30



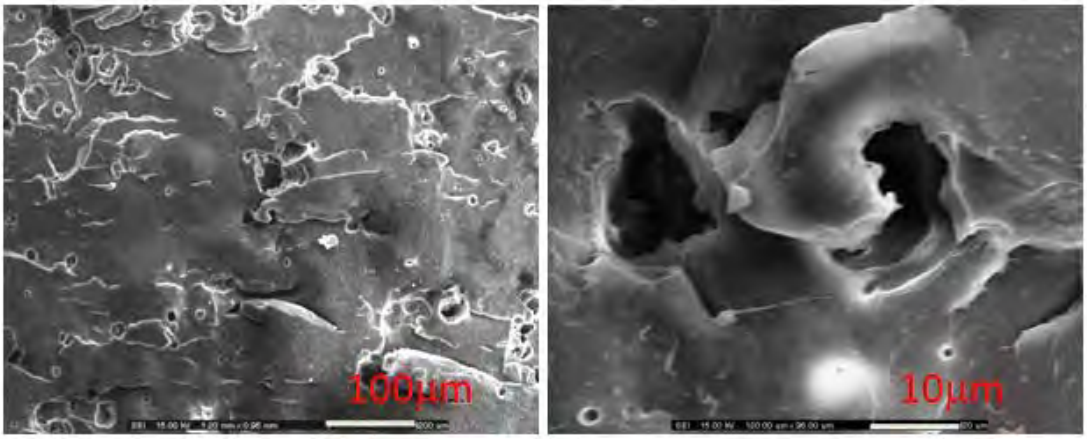
50:50

ภาพที่ ข.10 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHYที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



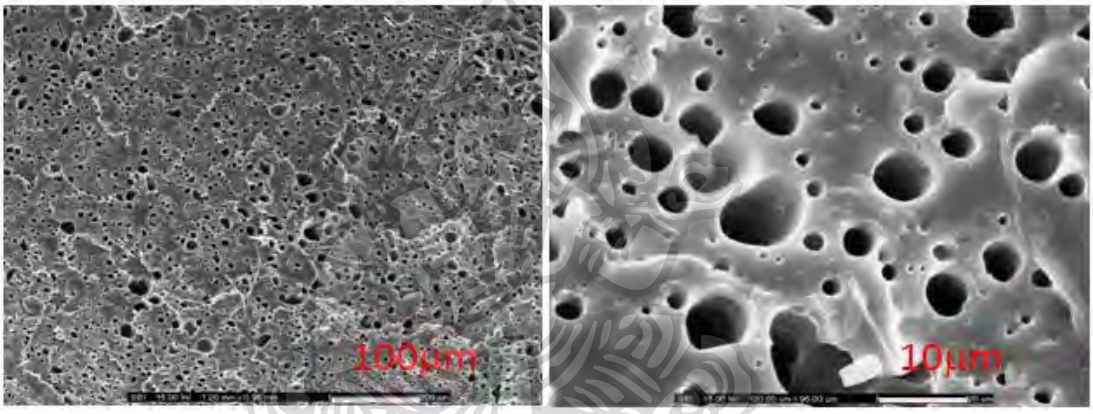
10:90

ภาพที่ ข.11 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHYที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

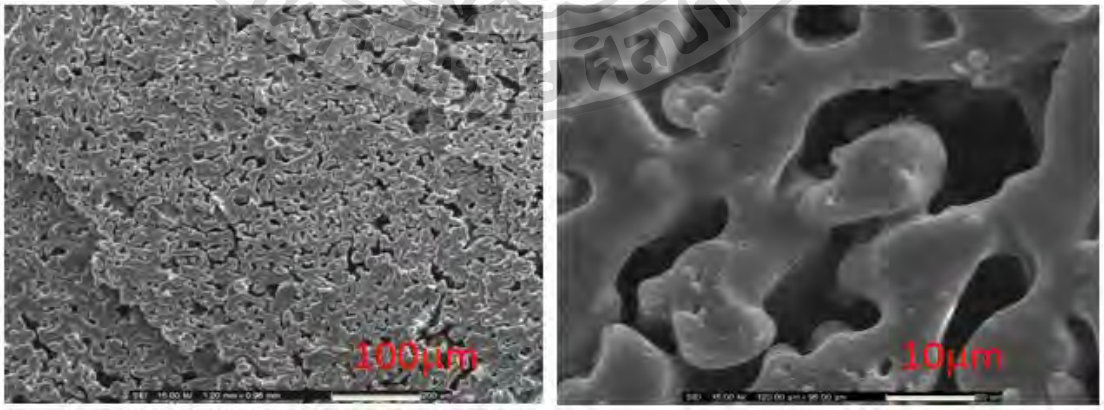


90:10

สำนักหอสมุดกลาง

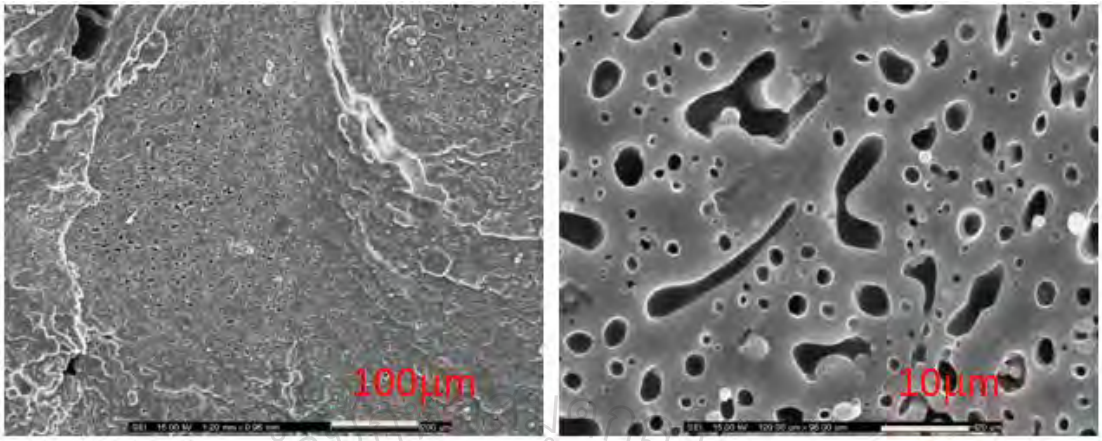


70:30

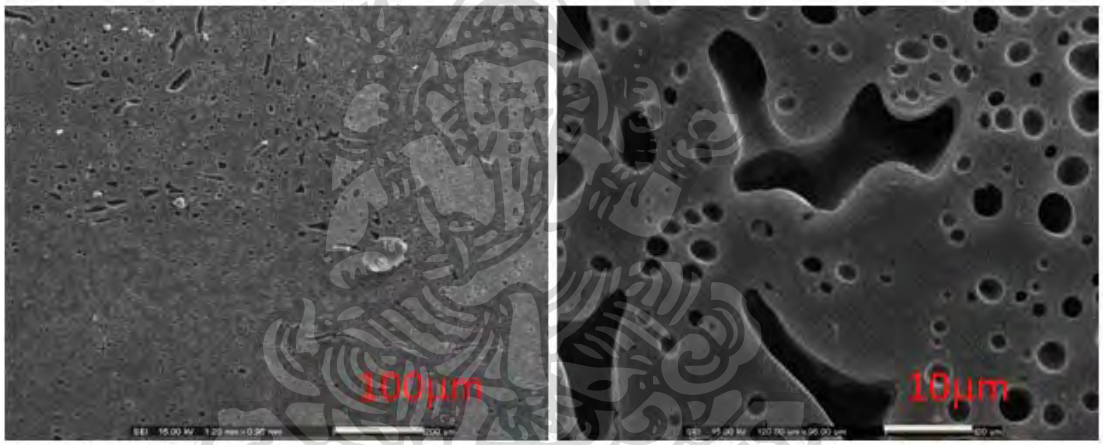


50:50

ภาพที่ ข.12 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

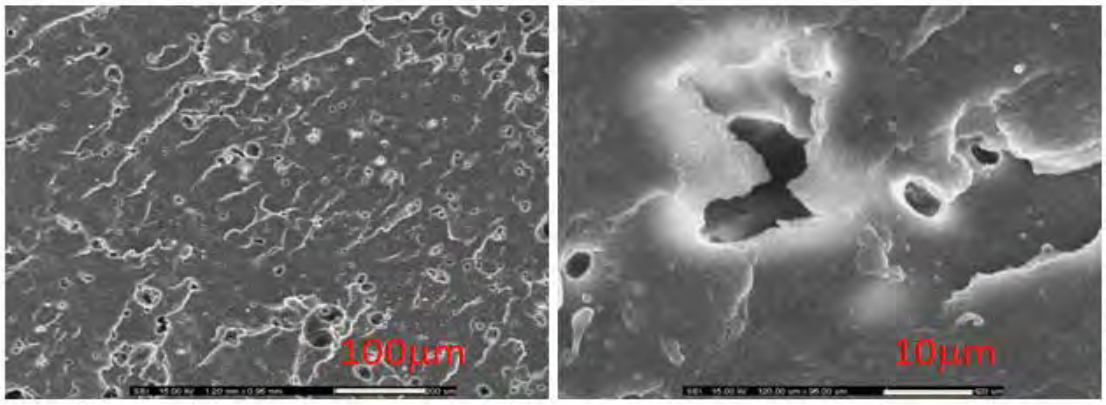


30:70



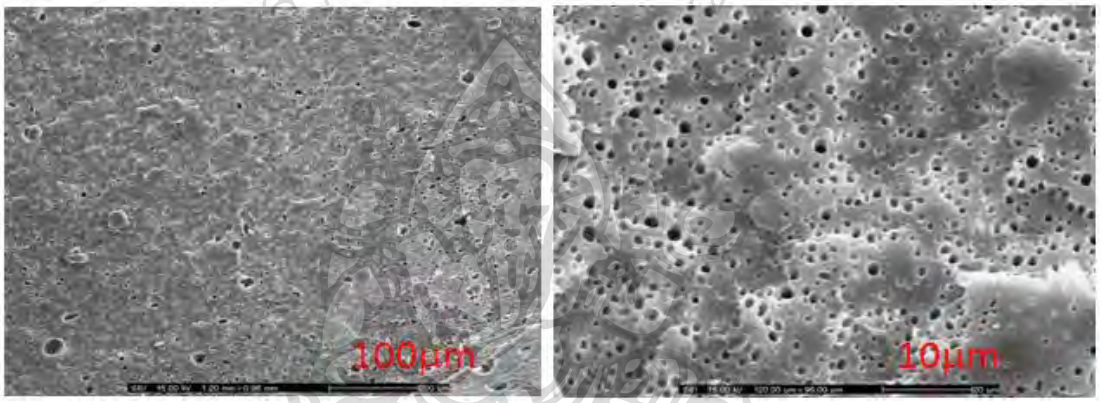
10:90

ภาพที่ ข.13 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

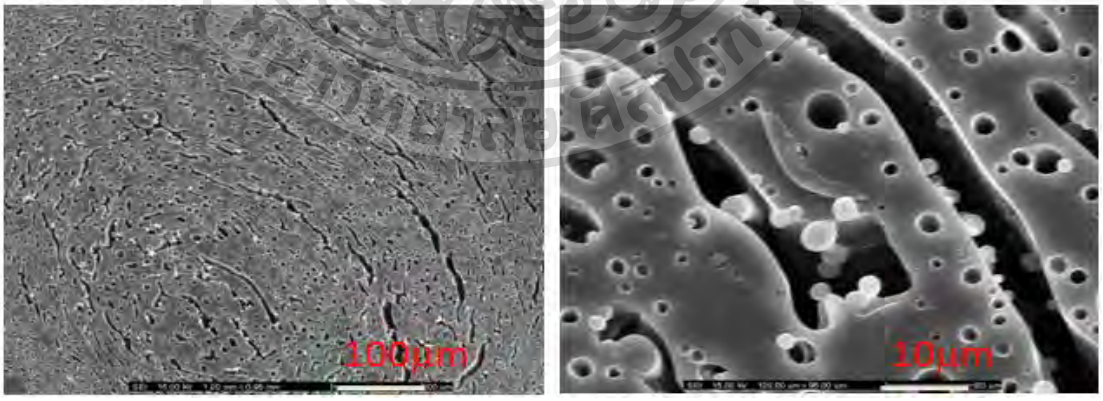


90:10

สำนักหอสมุดกลาง

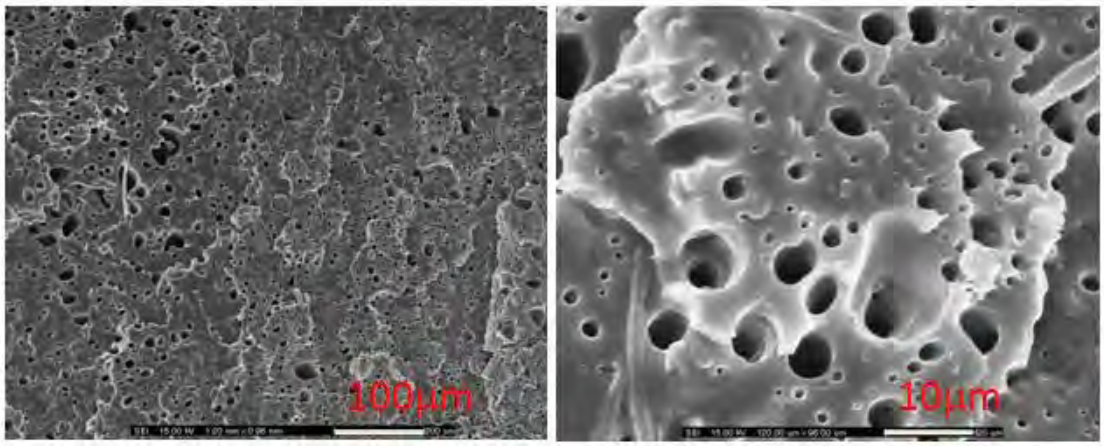


70:30



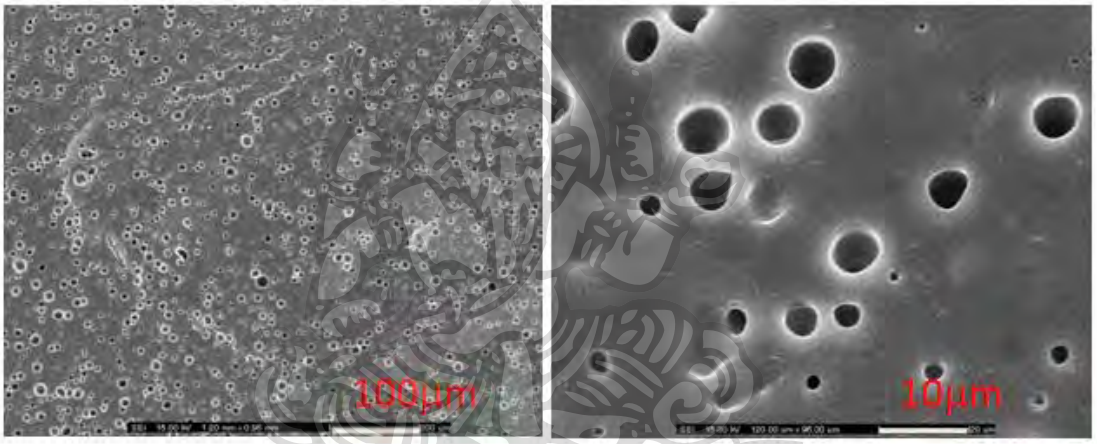
50:50

ภาพที่ ข.14 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



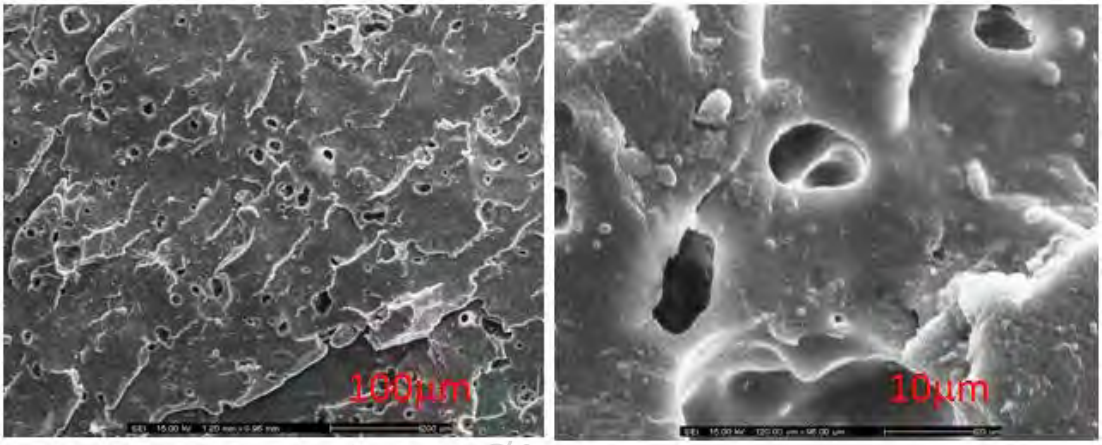
30:70

สำนักหอสมุดกลาง



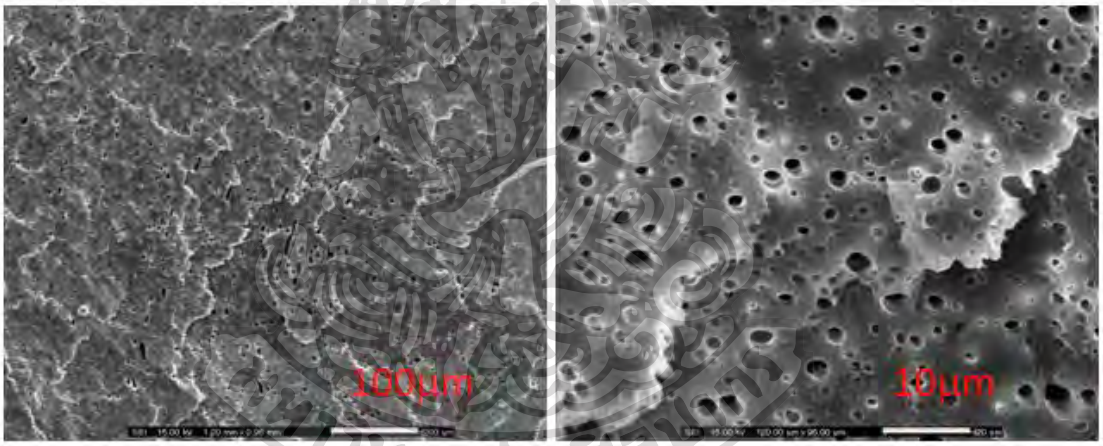
10:90

ภาพที่ ข.15 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

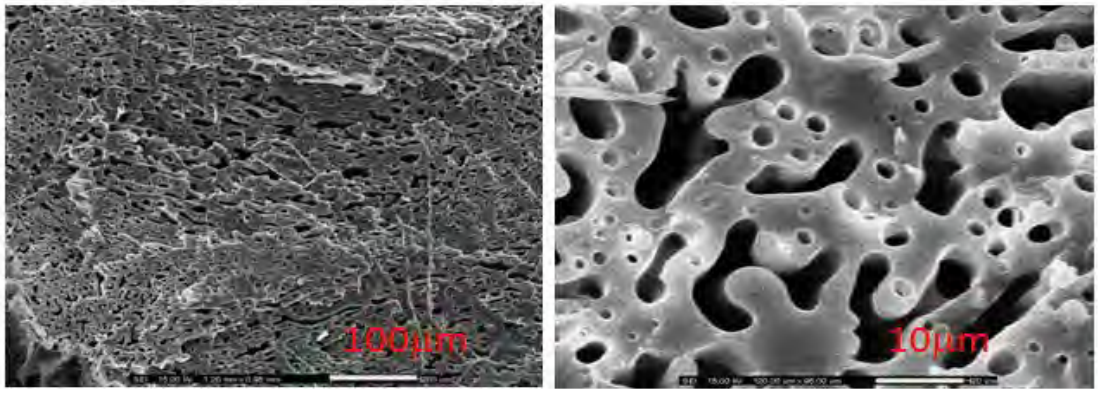


สำนักหอสมุดกลาง

90:10



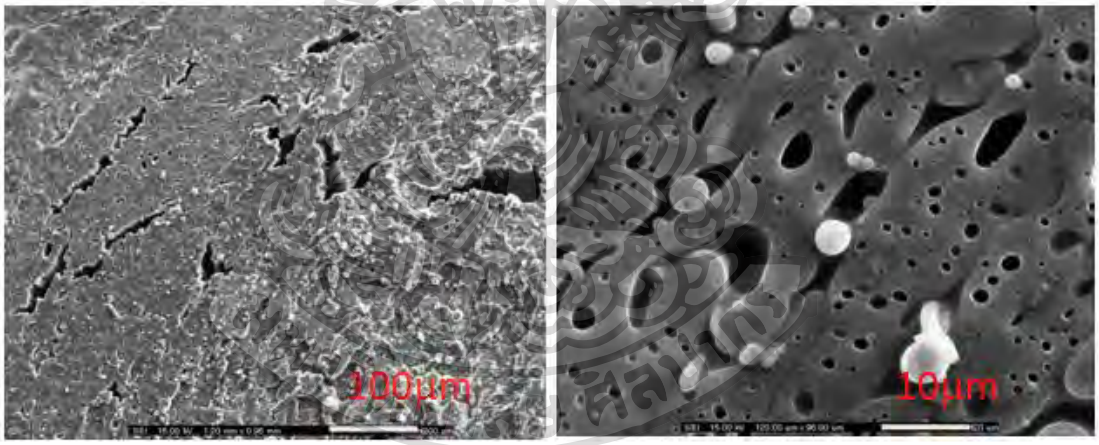
70:30



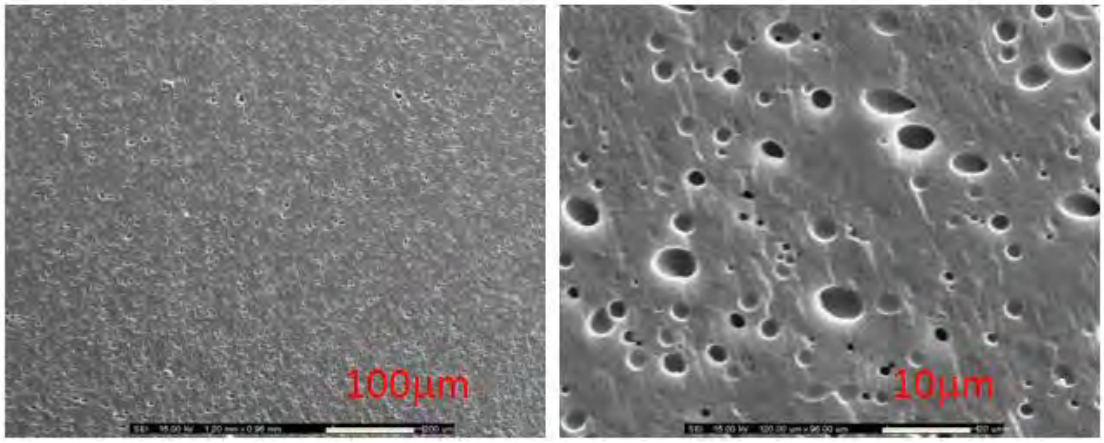
สำนักหอสมุดกลาง

50:50

ภาพที่ ข.16 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



30:70



สำนักหอสมุดกลาง

10:90

ภาพที่ ข.17 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

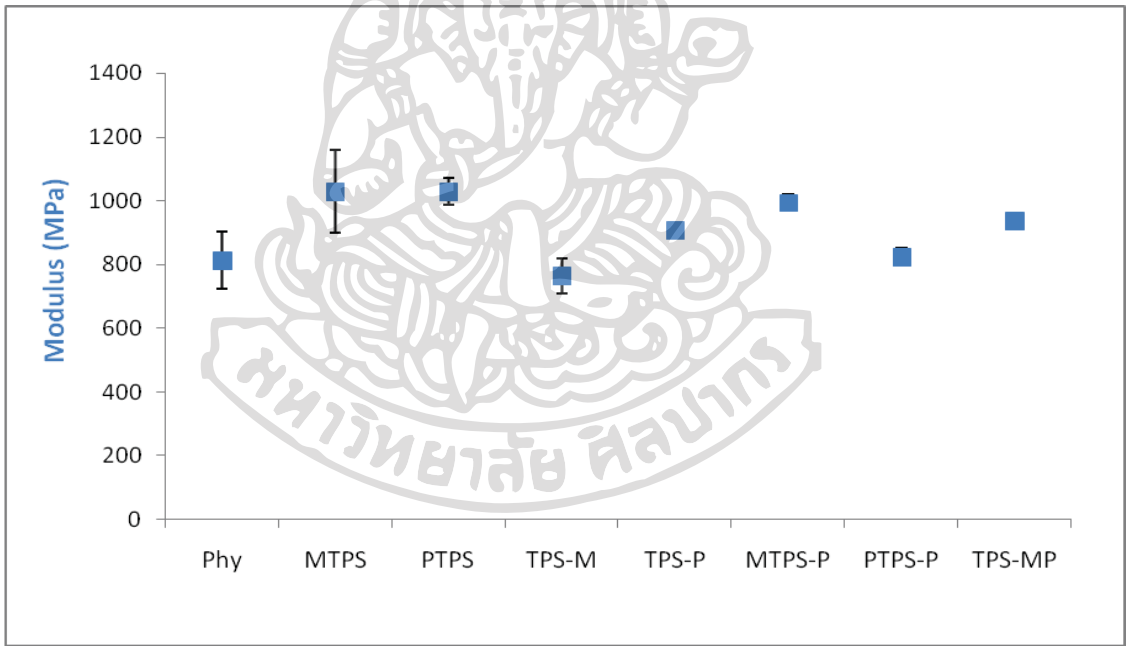
สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ค

ค่าสมบัติทางเชิงกล ของสารตัวอย่าง

ตารางที่ ค.1แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

sample name	E.Modulus MPa	SD.	Max Stress MPa	SD.	Elong at Break %	SD.
Phy	814	88.5	24.6	1.55	4.430	0.61
MTPS	1030	129.0	23.9	2.41	3.003	0.33
PTPS	1030	41.6	18.5	2.66	2.103	0.30
TPS-M	765	54.0	17.2	2.71	2.501	0.34
TPS-P	908	19.2	20.8	3.74	3.086	0.62
MTPS-P	994	25.4	26.8	2.25	3.927	0.55
PTPS-P	824	28.0	18.6	3.21	2.101	0.26
TPS-MP	938	15.2	25.9	1.03	4.619	0.68



ภาพที่ ค.18 แสดงค่า modulusของระบบที่มีการเติมรีแอคทีพเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

ตารางที่ ค.2 สมบัติเชิงกลของ PHY ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
PHY 10/90	0.67	0.03	139.02	4.01
PHY 30/70	2.16	0.14	5.69	1.55
PHY 50/50	13.83	2.58	2.06	0.59
PHY 70/30	26.47	1.14	5.96	1.58
PHY90/10	44.99	2.17	2.73	0.28

ตารางที่ ค.3 สมบัติเชิงกลของ PTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
PTPS-P10/90	0.86	0.07	136.00	6.24
PTPS-P 30/70	3.54	0.74	6.85	1.07
PTPS-P 50/50	14.20	1.93	2.50	0.40
PTPS-P 70/30	4.04	0.30	11.39	2.36
PTPS-P 90/10	47.02	3.65	3.36	0.72

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ ค.4 สมบัติเชิงกลของ MTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
MTPS-P 10/90	0.49	0.02	163.75	7.42
MTPS-P 30/70	1.63	0.11	77.07	12.84
MTPS-P 50/50	13.40	1.34	3.77	1.19
MTPS-P 70/30	32.02	1.78	5.75	2.83
MTPS-P 90/10	53.03	1.80	3.13	0.31

ตารางที่ ค.5 สมบัติเชิงกลของ TPS-MP ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-scruew extruder

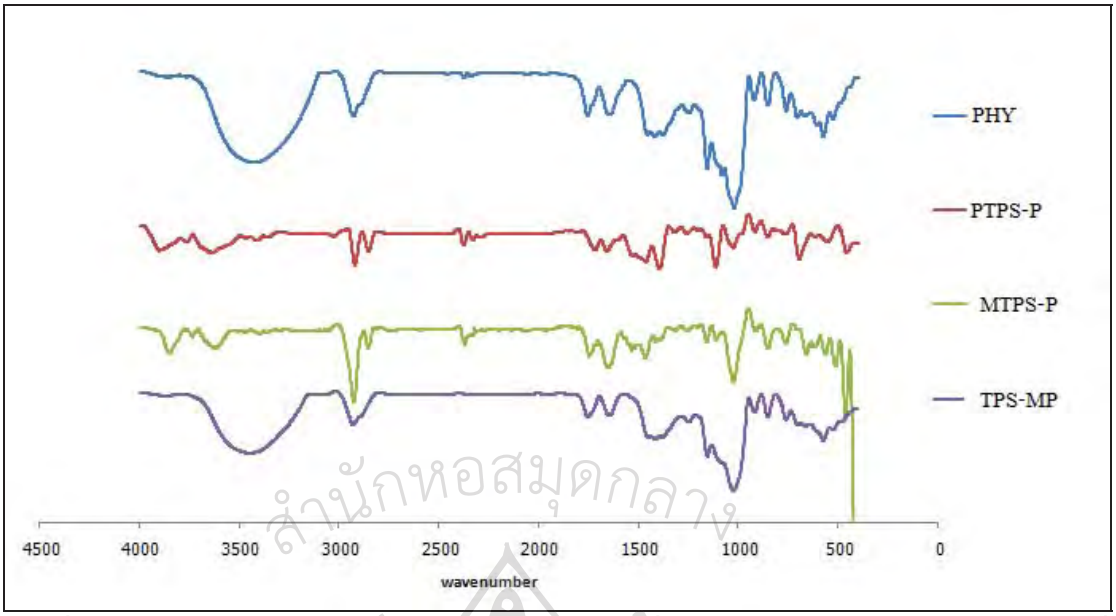
Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
TPS-MP 10/90	0.72	0.18	139.03	2.33
TPS-MP 30/70	1.66	0.19	27.26	5.16
TPS-MP 50/50	17.61	1.60	5.40	2.07
TPS-MP 70/30	29.61	2.00	6.38	0.87
TPSM90/10	43.30	3.87	3.68	0.67

สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศิลปากร

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ง

FTIR-Spectrum ของสารตัวอย่าง



ภาพที่ ง.19 แสดงเสปตรัม FTIR ของรีแอคทีพเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก จ

สมบัติทางความร้อน

ตารางที่ จ. 6 สมบัติทางความร้อนรีแอคทีพเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-scruew extruder

sample	T_g (^oC)	T_C (^oC)	T_M		ΔH		%Crytallinity
			T_{M1} (^oC)	T_{M2} (^oC)	ΔH_m (J/g)	ΔH_C (J/g)	
PLA	55.48	105.2	146.79	154.6	27.53	30.55	29.41
PHY 10/90	56.16	88.1	133.93	143.85	3.54	3.08	37.82
PHY 30/70	59.41	86.86	133.51	144.15	14.94	4.06	53.21
PHY 50/50	53.95	89.95	136	146.35	20.37	9.13	43.53
PHY 70/30	54.5	91.95	137.2	146.97	29.49	3.58	45.01
PHY 90/10	54.57	98.29	139.54	149.98	36	23.18	42.74
MTPS-P 10/90	-	-	136.13	145.37	2.58	1.46	27.56
MTPS-P 30/70	56.25	90.87	134.95	144.11	9.92	3.06	35.33
MTPS-P 50/50	58.9	95.03	138.88	148.57	19.96	0.00	42.65
MTPS-P 70/30	59.33	95.79	139	148.16	27.59	8.24	42.11
MTPS-P 90/10	54.59	95.46	139.6	149.63	36.89	16.02	43.79
PTPS-P 10/90	-	-	135.65	-	1.35	0.00	14.42
PTPS-P 30/70	55.75	90.03	134.54	145.54	9.76	2.06	34.76
PTPS-P 50/50	57	92.12	137.9	147.19	20.32	0.00	43.42
PTPS-P 70/30	57.32	94.85	136.7	146.76	8.14	3.00	12.42
PTPS-P 90/10	55.57	92.46	139.6	149.57	31.49	26.72	37.38
TPS-MP 10/90	57.32	90.25	-	144.66	3.48	0.00	37.18
TPS-MP 30/70	55	84.94	132.2	142.48	8.29	4.28	29.52
TPS-MP 50/50	58.32	92.78	137.36	147.16	21.46	1.63	45.85
TPS-MP 70/30	55.16	94.77	138.2	146.54	27.70	10.50	42.28
TPS-MP 90/10	54.79	92.71	139.3	150.56	34.92	22.17	41.45

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ฉ

การผลงานวิจัย

MSAT 6th

Program

The Sixth Thailand Materials Science and Technology Conference

August 26 - 27, 2010
Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand

Thursday, August 26, 2010

Time	Function
08:00 - 09:00	Registration in front of Jupiter Room
Time / Room	Jupiter Room (3rd Floor)
09:00 - 09:20	**Open Ceremony** **Welcome Remark** by Asst. Prof. Dr. Krisda Suchiva, Deputy Executive Director, National Metal and Materials Technology Center **Opening Speech** by Dr. Suchinda Chotipanich, Permanent Secretary, Ministry of Science and Technology
09:20 - 10:00	**Keynote Lecture 1 :** **Multiscale Engineering Solutions for Biomedicine** Prof. Dr. James Goh Cho Hong Division of Bioengineering, Faculty of Engineering & Department of Orthopaedic Surgery, Yong Loo Lin School of Medicine National University of Singapore, Singapore
10:00 - 10:40	**Keynote Lecture 2 :** **Corrosion Analysis and Protection of Metals in Asia Pacific Area** Dr. Tadashi Shinohara Materials Reliability Center, National Institute for Materials Science (NIMS), Japan
10:40 - 11:00	*Refreshment*

Jupiter Room (3rd Fl.) Session Time	Meterials for Energy 1	Mars Room (3rd Fl.) Session Time	Meterials for Automotive 1	Venus Room (3rd Fl.) Session Time	Meterials for Environment 1	Virgo Room (3rd Fl.) Session Time	Meterials for Construction 1	Gemini Room (3rd Fl.)	Magic 1 Room (1st Fl.)
11:00 - 11:20	EO-01	11:00 - 11:30	IL-01	11:00 - 11:30	IL-02	11:00 - 11:30	IL-03	ThaiTEX2010	6th NCCC
11:20 - 11:40	EO-02	11:30 - 11:50	AO-01	11:30 - 11:50	EnvO-01	11:30 - 11:50	CO-01		
11:40 - 12:00	EO-03	11:50 - 12:10	AO-02	11:50 - 12:10	EnvO-02	11:50 - 12:10	CO-02		
12:00 - 12:20	EO-04	12:10 - 12:30	AO-03	12:10 - 12:30	EnvO-03	12:10 - 12:30	CO-03		
Lunch (12:00-13:30)									
Session Time	Meterials for Energy 2	Session Time	Meterials for Automotive 2	Session Time	Meterials for Environment 2	Corrosion Session		ThaiTEX2010	6th NCCC
13:30 - 13:50	EO-05	13:30 - 13:50	AO-04	13:30 - 13:50	EnvO-04				
13:50 - 14:10	EO-06	13:50 - 14:10	AO-05	13:50 - 14:10	EnvO-05				
14:10 - 14:30	EO-07	14:10 - 14:30	AO-06	14:10 - 14:30	EnvO-06				
Refreshment and Poster Presentation 1 (14:30-15:10)									
Session Time	Meterials for Energy 3	Session Time	Meterials for Automotive 3	Session Time	Meterials for Environment 3	Corrosion Association Meeting		ThaiTEX2010	6th NCCC
15:10 - 15:30	EO-08	15:10 - 15:30	AO-07	15:10 - 15:30					
15:30 - 15:50	EO-09	15:30 - 15:50	AO-08	15:30 - 15:50	EnvO-07				
15:50 - 16:10	EO-10	15:50 - 16:10	AO-09	15:50 - 16:10	EnvO-08				
16:10 - 16:30	EO-11	16:10 - 16:30	AO-10	16:10 - 16:30	EnvO-09				

สำนักหอสมุดกลาง

Session	Materials for Environment 3
Date / Time	August 26, 2010 / 15:30 – 16:30
Session Chair	Apinya Panupat

Venus Room (3rd Floor)

EnvO-07 **Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by *In Situ* Polymerization of Polypyrrole on Poly (lactic acid) Surfaces**
Walaiporn Prissanaroon-Ouajai
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology, North Bangkok

EnvO-08 **Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive Blend**
Jirawat Leadprathom
Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University

EnvO-09 **Preparation and Characterization of Novel Polymer Hydrogel Based on Polyacrylamide Starch and NR by Microwave Method**
Charoenkwan Wongsa
Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University

Session	Materials for Environment 4
Date / Time	August 27, 2010 / 09:00 – 10:20
Session Chair	Samerkhae Jongthammanurak

Venus Room (3rd Floor)

EnvO-10 **In-Situ Gasification of Cassava Rhizome with Ceramic Based Catalyst**
Panchaluck Sornkade
Program in Environmental Science (Interdisciplinary Program), Graduate School, Chulalongkorn University

EnvO-11 **Gaseous Fuels from Co-gasification of Black Liquor mixed with Eucalyptus Bark**
Wanvipa Kripittayakorn
International Postgraduate Programs in Environmental Management, Graduate School, Chulalongkorn University

EnvO-12 **Fuel Gases from Co-Gasification of Pulp Sludge Mixed with Black Liquor**
Chanattapa Sirinawin
International Postgraduate Programs in Environmental Management, Graduate School and National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University

EnvO-13 **Conversion of Plastic Wastes from Landfill Using Pyrolysis and Gasification Processes**
Prangtip Kaewpengkrow
Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Oral Presentations

Materials for Automotive Session

- **AO-01**
  Sintered Binary Fe-(Cu, Sn, C) Materials
  Thanyaporn Yodkaew
  National Metal and Materials Technology Center

- **AO-02**
  During Welding Investigation of Phase Transformations of Weld Metal by Using Single Sensor Differential Thermal Analysis (SS-DTA)
  Wutipong Niumpradit
  Department of Control Systems & Instrumentation Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi

- **EnvO-06**
  Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Eggshell Powder (ESP) Filled High Density Polyethylene (HDPE)
  Panuwat Pakdeechote
  School of Polymer Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology

- **EnvO-07**
  Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by In Situ Polymerization of Polypyrrole on Poly (lactic acid) Surfaces
  Walaiporn Prissanaroon-Ouajai
  Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok

- **EnvO-08**
  Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Rreactive Bblend
  Jirawat Leadprathom
  Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
  Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus

- **EnvO-09**
  Preparation and characterization of novel polymer hydrogel based on polyacrylamide starch and NR by microwave method
  Charoenkwan Wongsa
  Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University

สำนักหอสมุดกลาง
มหาวิทยาลัยศิลปากร

งานวิจัยที่ถูกตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

JOURNAL OF
METALS, MATERIALS AND MINERALS
วารสาร โลหะ วัสดุ และ แร่
Vol. 20 No. 3 December 2010
ปีที่ 20 ฉบับที่ 3 ธันวาคม 2553
Special Volume
MSAT-6

Journal of Metals, Materials and Minerals

Volume 20 Number 3 (December) 2010.

Contents

Somton, K. et al.	1	Effect of Average Particle Size on the Porosity and Apparent Density of Alumina Sand Blasting Nozzles
Chaivacote, V. et al.	5	Mechanical Properties and Microstructure of Al_2O_3/WC-Co Composites
Paranard, S. et al.	9	Effect of Inhibitor Content on Corrosion Behaviour of AISI 1020 Carbon Steel
Wichianrat, P. et al.	15	Wear Behavior of Alumina Nozzles by Sand Blasting
Naewkanya, P. et al.	19	Effects of Annealing Temperature, Time and Oxygen on Secondary Oxide Formation of AISI 304 Stainless Steels
Sutthiprapa, K. et al.	25	Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steel AISI 304 with Cold Work Severities of 60 and 90 Percent Reduction in Thickness
Rujisonnapa, J. et al.	31	High Temperature Oxidation Behaviour of Low Carbon Steel and Austenitic Stainless Steel
Pitakkorraras, S. et al.	37	Effect of Normalizing Temperature and Time on Microstructures and Mechanical Properties of Hot Rolled Steel Strip for Gas Cylinder Production
Promvongsa, J. et al.	43	On Evaporation Constants of Biodiesel-Diesel Blends:The Effects of Blending Ratios
Tuntivoranukul, K. et al.	47	Prediction of Evaporation Time of Biodiesel Spray Generated from Small Industrial Burner
Pichestapong, P. and Injarean, U.	51	Preparation of Samaria-Doped Ceria Nanoparticles by Spray Pyrolysis
Chokkha, S. and Kuharuangrong, S.	55	Conductivity of Sr, Na and Li Doped $BaCeO_3$
Thongkham, W. et al.	61	Effect of Diffusion Barrier and Substrate Temperature on the Physical Properties of Flexible Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Cells
Yongvanich, N. et al.	67	Sinterability and Microstructure of Bi-Added SnO_2 Nanomaterials by Precipitation Method
Khongkasem, E. et al.	73	Effect on Adsorption of Cd(II) Ions by Modified Coir Pith as Agricultural Waste
Sinthao, J. et al.	77	Adsorption Isotherm of Methylene Blue on $KNbO_3$ Compound
Prissanaroon-Ouajai, W. et al.	81	Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by *In Situ* Polymerization of Polypyrrole on Poly(lactic acid) Surfaces
Leadprathom, J. et al.	87	Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive Blend
Channasanon, S. et al.	91	Factors Influencing Compressive Strength of Glass Ionomer Cement
Kosorn, W. et al.	95	Hydrolyzed Poly(Butylene Succinate) Scaffolds Coated with Bioactive Agent
Leelapornpisid, P. et al.	101	Application of Chitosan for Preparation of Arbutin Nanoparticles as Skin Whitening
Meesap, P. et al.	107	Surface Hydrolyzed Poly(Butylene Succinate) Microsphere Incorporated Carboxymethylchitosan Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering
Ngamviriyavong, P. et al.	113	Antibacterial Hydrogels from Chitosan Derivatives

สำนักหอสมุดกลาง

Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.87-90, 2010

Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive Blend

Jirawat LEADPRATHOM[1], Supakij SUTTIRUENGWONG[1,2*], Poonsub THREEPOPNATKUL[1,2] and Manus SEADAN[3]

[1] *Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom, 73000, Thailand*

[2] *National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand*

[3] *Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom, 73000, Thailand*

สำนักหอสมุดกลาง

Abstract

The aim of this work was to study reactive blending of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS). Two types of TPS, one with reactive agents and one without, were prepared by mixing 30wt% of starch with glycerol in twin screw extruder. The as-prepared TPS was blended with PLA together with reactive agents in twin screw extruder. The blend ratios of PLA:TPS were 70:30 and 50:50. The samples were characterized by tensile testing, scanning electron microscope (SEM) and differential scanning calorimeter (DSC). For all blends ratios, the tensile strengths of PLA/TPS reactive blends were higher than the physical blend of PLA/TPS. When compared the same ratios of the blend (50:50), the system consisting of PLA, TPS prepared without reactive agents, maleic anhydride and peroxide exhibited the highest %strain. The differential thermal analysis indicated that the crystallization temperature of the reactive blend of PLA/TPS shifted to a lower temperature compared to the physical blend of PLA/TPS. This suggested that the compatibility between TPS and PLA was improved for the reactive blend system. Most of PLA/TPS reactive blends showed the better water resistance compared to the physical blend of PLA/TPS.

Key words: Reactive blend, Polylactic acid, Thermoplastic starch

Introduction

In the last two decades, concerning over the environmental issues and depleting oils have grown. From polymer science points of view, the materials derived from renewable resources and biodegradable are favored to address the above problems. Moreover, finding new raw material sources, new polymers and the adjustment of material properties are major challenges for material scientists and engineers. Although using biodegradable polymers have many advantages, some properties need to be adjusted for broadening their applications.

Many studies have been carried out for modifying the properties of biodegradable polymers such as polylactic acid (PLA). The blending of with various polymers with PLA is one of the most popular choices in order to improve its properties, at the same time bring down the product cost. The blends included poly(3-caprolactone) (PCL)[(1)], poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH)[(2)], polyolefins, and starch.[(3)] Among those blends, the compatibility becomes a key factor. The adhesion between two polymer matrices can be improved in many ways such as using compatibilizers, grafting reaction and reactive blending.

In case of the system comprising polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS), the interfacial adhesion may be improved through the grafting of maleic anhydride onto PLA. However, the adding of MA could have an adverse effect due to the chain scission.[(4)] Therefore in this work, the effect of the addition of the small amount of MA, with and without peroxide, on the properties PLA/TPS blend systems was investigated. The blending ratios PLA:TPS of 70:30, and 50:50 were selected. The mechanical properties, morphology and thermal properties of PLA/TPS reactive blends were studied.

*Corresponding author Tel: +66 3421 9363; Fax: +66 3421 9363; E-mail: supakij@su.ac.th

Materials and Experimental Procedures

Material

The PLA (2002D) was purchased from Nature works®USA. Tapioca starch (modified) was kindly supplied by Siam Modified Starch Co., Ltd (Masutaniajitai). Glycerol (99.9%) and maleic anhydride were purchased from Fluka. Peroxide (PERKADOX) was supplied by AkzoNobel.

Table 1. Sample code and blend composition.

Material	TPS			blend		
	Glycerol (%)	MA (phr)	Per	PLA:TPS	MA (phr)	Per (phr)
TPSM1	30	-	-	70:30	0.1	0.1
TPSM2	30	-	-	50:50	0.1	0.1
MTPS	30	0.1	-	50:50	-	0.1
PTPS	30	-	0.1	50:50	-	0.1
PHY	30	-	-	50:50	-	-

Preparation of Thermoplastic Starch

Starch, glycerol with and without reactive agents were mixed as shown in Table 1. The mixture was transferred to high speed mixer at 30 rpm. TPS was prepared in a twin screw co-rotating extruder (SHJ-25, China) with a temperature profile 80-120°C at screw speed of 100 rpm.

Preparation of PLA/TPS Reactive Blend

PLA, TPS and reactive agent (Table 1) were melted blending in twin screw co-rotating extruder (SHJ-25, China) with a temperature profile 100-160°C at screw speed of 100 rpm. In case of samples denoted TPSM1-2, MA and peroxide were added in the PLA/TPS reactive blend step whereas MTPS and PTPS were prepared without MA addition in the PLA/TPS reactive blend step.

Mechanical Properties

The reactive blend pellet was compressed using compression molding at 160°C, sheet 20 cm x 20 cm thickness of 0.5-1 mm according to ASTM D638. The tests were conducted by using universal testing machine (LR 50K,LLOYD Instrument), with speed of 5 mm/min.

Morphology

The fracture surface of specimens was sputter-coated with gold for SEM observation.

Thermal Properties

The sample were scanned form 20-200°C with the rate of 5°C under nitrogen gas, using differential scanning calorimeter (DSC)(METTER-TOLEDO,DSC1).

Solubility Test

1wt% of sample was dissolved in chloroform. The physical appearance of solutions were observed and captured.

Water Resistance

The sample size of 1x1 cm^2 was cut and immersed in distilled water. The SEM micrographs were taken after 3 months.

Results and Discussion

Mechanical Properties

The composition of blends with and without reactive agents is listed in Table 1. In order to compare the effectiveness of the reactive blending, the physical mixture of PLA/TPS (PHY 50:50) was also prepared. From Figure 1 and 2, the modulus and tensile strength of PLA decreased with increasing the TPS content, but %stain increased. This may be due to the presence of more TPS content, which led to more ductile behavior. When comparing at the same ratio of PLA/TPS 50:50; MTPS, PTPS, TPSM2 and PHY, the modulus of MTPS, PTPS and TPSM2 was higher than that PHY. TPSM2 represented the highest %strain. This could result from improved phase adhesion between PLA and TPS.

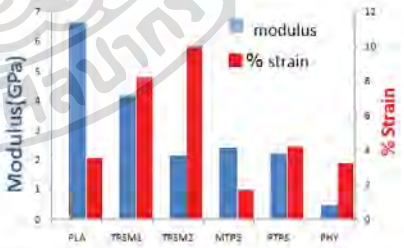


Figure 1. Modulus and %strain of PLA PLA/TPS reactive and physical blend.

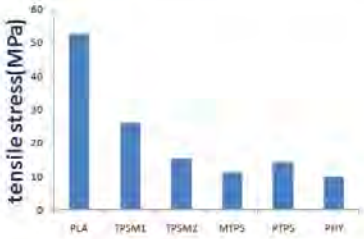


Figure 2. Tensile strenght of PLA PLA/TPS reactive and physical blend.

Solubility Test

To prove whether the interaction of PLA and TPS exists, all samples were dissolved in chloroform. Without a good phase adhesion, TPS would float on the surface of the chloroform rather than well-suspended in solvent. From observation and Figure 3, the solution containing TPSM2 was most turbid. The TPSM2 solution consisted of suspended particles whereas the PHY solution was rather clear. This suggested that the reaction of reactive agents with PLA and TPS could occur in TPSM2. However, for MTPS, where MA added in TPS preparation step, the mechanical properties were not improved. The tensile strength of MTPS was comparable to that of PHY.

Figure 3. Solubility test.

Morphology

From SEM micrographs (Figure 4 (a)-(d)), the micrograph of PHY presented very clear phase separation (indicated by arrows), and hence poor interfacial adhesion (Figure 4(a)). The phase of PLA/TPS was improved for MTPS, PTPS and TPSM2. However, the surface of MTPS exhibited the brittle fracture (Figure 4 (b)) whereas the fracture surface of TPSM2 showed ductile behavior (Figure 4 (d)). The results were in good agreement with the mechanical properties.

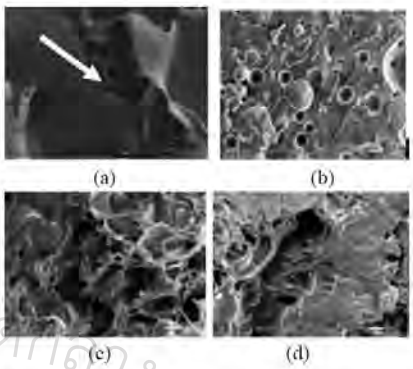


Figure 4. SEM fracture surface of tensile testing (50:50): PHY(a) MTPS (b) PTPS (c) and TPSM2 (d).

Thermal Properties

The DSC thermograms describing the recrystallization behavior indicated an important supercooling effect for PLA as found elsewhere.[5, 6, 7] The recrystallization of the PLA phase was interrupted in the reactive blend samples as the recrystallization peak shifted to lower temperature. (Figure 5) The crystallization temperature (T_c) of PTPS, MTPS peak shifted to lower temperature, while T_c of TPSM2 peak even disappeared. This result also confirmed the improvement of phase adhesion.

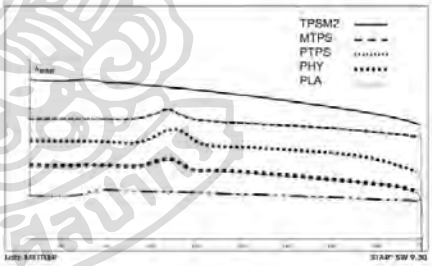


Figure 5. DSC thermograms of PLA and reactive blend in cooling step under nitrogen at a cooling rate of 5°C/min.

Water Resistance

The samples of the same ratio were immersed in the water for three months. The micrographs of the surface were captured (Figure 6). It could be seen that TPSM2 surface was smoothest. MTPS

micrograph showed the holes on the surface due to the leaching of the starch particles. This resulted from the poor interfacial adhesion between PLA and TPS phase. The surface morphology of TPSM2 presented smooth surface, thus good water resistance with good interfacial interaction between two polymeric phases. From Figure 6(c), the crack together with the hole on the surface of MTPS sample indicated the poor water resistance and poor interfacial adhesion between two polymers.

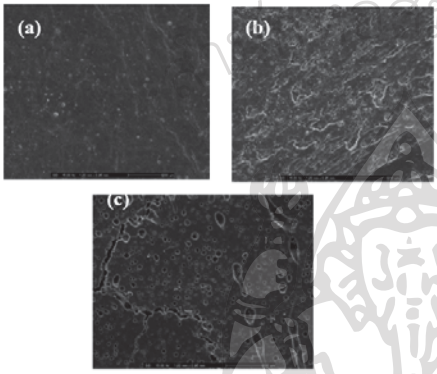


Figure 6. SEM surface of sample was immersed in the water for three months (50:50): TPSM2 (a) PTPS (b) and MTPS (c).

Conclusions

The reactive phase adhesion between PLA and TPS was improved by adding reactive agents. The addition of reactive agents into the PLA and TPS showed improvement in the mechanical properties and phase adhesion. TPSM2 represented most improved phase adhesion.

Acknowledgements

This study was supported by the department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok and Siam Modified Starch Co., Ltd

References

1. Sarazin, P., Li, G., Orts, W.J. & Favis, B.D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* **49(2)** : 599-609.

2. Jiang, W., Qiao, X. & Sun, K. (2006). Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohyd. Polym.* **65(2)** : 139-143.

3. Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M.E. & Srebrenkoska, V. (2008). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/rice hulls based biodegradable composites. *J. Polym. Eng.* **28(6-7)** : 369-384.

4. Denise, C., Li, N., Ramani, N. & Philipe, D. (1999). Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **72(4)** : 477-485.

5. Chun, Y.S. & Kim, W.N. (2000). Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ε-caprolactone)blends. *Polymer* **41(6)** : 2305-2308.

6. Lambla, M. & Seadan, M. (1993). Reactive blending of polymers by interfacial free radical grafting. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **69** : 99-123.

7. Yordanov, C. & Minkova, L. (2005). Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends. *Eur. Polym. J.* **41(3)** : 527-534.

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ-สกุล นาย จิรวัฒน์ เลียดประถม

ที่อยู่ 73/101 ถ.พระราม 4 แขวงทุ่งมหาเมฆ เขตสาทร จ.กรุงเทพฯ 10120

โทรศัพท์ (083) 440-4211

E-mail address Jirawatsu@hotmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลาย โรงเรียน ทวีธาภิเศก

พ.ศ. 2551 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

พ.ศ. 2551 ศึกษาต่อในระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2551-2553 ตำแหน่งผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม

ผลงานทางวิชาการ

1. Leadprathom, J., Pinsurong,N. , Khankrua,R. ,Saedan, M. ,Suttiruengwong,S. "Change in Physical Property of Poly(lactic acid) Caused by an Addition of a Small Amount of Maleic Anhydride: Flow Characteristics and Molecular Weight." 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 17-20 Nov. 2009[35]

2. Jirawat Leadprathom_, Supakij Suttiruengwong' ,Poonsub Threepopnatkul' and Manus Seadan. "Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Reactive Blend" Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.87-90, 2010[36]